# SYNTHESE VON OPTISCH AKTIVEN HOMOALLYL-ALKOHOLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

THOMAS HEROLD

aus Hochstadt/Ofr.

Marburg/Lahn 1979

---

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

# SYNTHESE VON OPTISCH AKTIVEN HOMOALLYL-ALKOHOLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

THOMAS HEROLD
aus Hochstadt/Ofr.

Marburg/Lahn 1979

---

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen: 30.01.79
Tag der mündlichen Prüfung am: 14.02.79
Berichterstatter: Professor Dr.R.W. Hoffmann
Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R.W. Hoffmann in der Zeit von Oktober 1976 bis Februar 1979 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg und wurde durch ein Stipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes unterstützt.

Herrn Prof. Dr. R.W. Hoffmann möchte ich für die stets wohlwollende Unterstützung und die gewährte Freizügigkeit bei der Ausgestaltung des Themas sehr herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0006

INHALTSVERZEICHNIS

Theoretischer Teil Seite


1. Einleitung und Problemstellung .....1

2. Auf der Suche nach geeigneten chiralen Borolanen .....5

2.1. Die asymmetrischen Synthesen unter Verwendung leicht verfügbarer α-Aminoalkohole..5

2.2. Die asymmetrischen Synthesen unter Verwendung zweier Zuckerderivate.....8

2.3. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse aus 2.1 und 2.2. .....10

2.4. Die asymmetrischen Synthesen mit in 2-bzw. 3-Stellung substituierten 2-exo, 3-exo-dihydroxy Bornanderivaten.....11

2.4.1. Die Synthese der 2- bzw. 3-endo-substituierten Borolanderivate 8f-h und 14 ...11

2.4.2. Die asymmetrischen Synthesen mit den chiralen Borolanen 8f-h und 14 .....17

2.4.2.1. Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 8g .....18

2.4.2.2. Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 8f .....20

2.4.2.3. Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 14 .....26

2.4.2.4. Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 8h .....28

2.4.3. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse .....29

3. Die Bestimmung der optischen Reinheit bzw. des Enantiomerenüberschusses der synthetisierten Alkohole.....35

3.1. Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse nach der Methode von Mosher .....35

3.2. Die Bestimmung der optischen Reinheit der mit den chiralen Borolanen 8a-e und 8g dargestellten Alkohole .....38

4. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der synthetisierten Alkohole..39
4.1. Penten-(1)-ol-(4) (27).....39
4.2. Hexen-(1)-ol-(4) (28).....39
4.3. Hepten-(1)-ol-(4) (35).....41
4.4. 4-Hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (40).....41
4.5. 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-hexen-(1) (42)....42
4.6. 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44) .....42
4.7. 5-Chlor-4-hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (46).....43
4.8. 4-Hydroxy-2-methyl-penten-(1) (47).....43
4.9. 4-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1) (48).....43
4.10. 4-Hydroxy-2-methyl-hepten-(1) (50).....44
4.11. 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-hexen-(1) (52)....44
4.12. 4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-hexen-(1) (57).45
4.13. 1-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-buten-(3) (59).....45
4.14. 3-Hydroxy-hexadien-(1,5) (61).....45
4.15. 3-Hydroxy-1-phenyl-hexadien-(1,5) (62)...46

5. Zusammenfassung und Ausblick .....47

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen .....1

2. Darstellung von Ausgangsverbindungen für die asymmetrischen Synthesen .....3
2.1. Triallylboran (13) .....3
2.2. Trimethallylboran (22) .....4
2.3. (-)(4S,5R)-2-Allyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaborolan (8a).....4
2.4. (-)(4R,5R)-2-Allyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaborolan (8b).....6
2.5. (-)(4S,5S)-4-Methoxymethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaborolan (8c).....7
2.6. (+)-3,4-(O-Allylborandiyl)-1,2:5,6-bis-iso-propyliden-D-mannit (8d).....8

2.7. Darstellung von (-)-3,4-(O-Allylborandiyl)-6-O-trityl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-lyxo-hexitol (8e).....9
2.8. (-)(1R,4S)-2,3-Bornandion (16).....10
2.9. Umsetzung von (-)(1R,4S)-2,3-Bornandion (16) mit Phenyl-magnesiumbormid und nachfolgender Reduktion.....10
2.10. (+)(1R,4S)-3,3-Ethylendioxy-2-bornanon (19).....12
2.11. (-)(1R,2S,4S)-2-exo-Hydroxy-3-bornanon (21).....12
2.12. (+)(1R,2S,3S,4S)-2-exo, 3-exo-Dihydroxy-3-endo-phenylbornan (12f).....12
2.13. (-)(1R,2R,2R,4S)-2-exo, 3-exo-Dihydroxy-2-endo-phenylbornan (12g).....14
2.14. (+)(1R,2R,3R,4S)-2,3-(O-Allylborandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-2-endo-phenylbornan (8g).....16
2.15 (-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-(O-Allylborandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-3-endo-phenylbornan (8f).....17
2.16. (-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-(O-Methallylborandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-3-endo-phenylbornan (14).....18
2.17. (-)(1R,2S,3R,4S)-3-endo-((4'S,5'S)-2'Methylen-4'methoxymethyl-5'-phenyl-2'-oxazolin)-2-exo, 3-exo-bornandiol (12h).....19
2.18. (-)(1R,2S,3R,4S)-2,3-(O-Allylborandiyl)-3-endo-((4'S,5'S)-4'-methoxymethyl-2'-methylen-5'-phenyl-2'-oxazolin)-2-exo, 3-exo-dioxy-bornan (8h).....21
2.19. 2-Chlor-2-mehtyl-propanal (64).....22
2.20. 2-Chlor-butanal (65).....22

3. Darstellung der optisch aktiven Alkohole durch Umsetzung der verschiedensten Aldehyde mit optisch aktiven Bor-Allyl- bzw. Bor-Methallyl-Verbindungen.....23
3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift.....23
3.2. Trennung der diastereomeren Alkohole 5-Chlor-4-hydroxy-hepten(1) (A, B) .....29

4. Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse der synthetisierten Alkohole .....30
4.1. Mit Hilfe des optisch aktiven Fluor-Reagenzes α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-acetylchlorid (24).....30
4.1.1. α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-acetylchlorid (24) .....30
4.1.2. Darstellung der optisch aktiven Fluor-Ester .....30
4.2. Mit Hilfe des optisch aktiven Verschiebungsreagenzes Tris-3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxy-ethyliden)-α-camphorato-europium(EuTFC)$_3$...31
4.3. Mit Hilfe des optisch aktiven N-Naphthalin-2-sulfonyl-L-phenyl-alanylchlorid (25).....32
4.3.2. Darstellung von N-Naphthalin-2-sulfonyl-L-phenyl-alanylchlorid (25) .....32
4.3.3. Umsetzung von 25 mit R-(-)-Penten-(1)-ol-(4).....32

5. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der synthetisierten Alkohole .....33
5.1. Hexen-(1)-ol-(4) (28) .....33
5.1.1. Hydrierung von 28 .....33
5.1.2. Acylierung von Hexanol-(3) (29) .....33
5.1.3. Acylierung von Hexen-(1)-ol-(4) (28).....34
5.1.4. Ozonolyse von 4-Acetoxy-hexen-(1) (31).....34
5.1.5. Chlorierung von 3-Acetoxy-valeriansäure (32).....35
5.1.6. Veresterung von 3-Acetoxy-valeriansäurechlorid (33) .....35

5.2. Hepten-(1)-ol-(4) (35) .....36
5.2.1. Acylierung von 35 .....36
5.2.2. Ozonolyse von 4-Acetoxy-hepten-(1) (36)...36
5.2.3. Chlorierung von 3-Acetoxy-capronsäure (37)37
5.2.4. Veresterung von 3-Acetoxy-capronsäure-chlorid (38) .....37
5.3. 4-Hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (40).....38
5.3.1. Hydrierung von 40 .....38
5.3.2. Die Acylierung von 3-Hydroxy-2-methyl-hexan (41) .....38
5.4. 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-hexen-(1) (42).....38
5.4.1. Hydrierung von 42 .....38
5.5. 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44) .....39
5.5.1. Hydrierung von 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44) .....39
5.6. 5-Chlor-4-hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (46) 39
5.6.1 Dechlorierung von 46 .....39
5.7. 4-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1) (48) .....39
5.7.1. Hydrierung von 48 .....39
5.8. 4-Hydroxy-2-methyl-hepten-(1) (50).....40
5.8.1. Hydrierung von 50 .....40
5.9. 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-hexen-(1) (52) ....40
5.9.1. Die Acylierung von 52 .....40
5.9.2. Die Ozonolyse von 53 .....40
5.9.3. Thioketalisierung von 54 .....41
5.9.4. Reduktion von 55 .....41
5.10. 4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-hexen-(1) (57) 42
5.10.1. Hydrierung von 57 .....42
5.11. 1-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-buten-(3) (59).....42
5.11.1. Hydrierung von 59 .....42
5.12. 3-Hydroxy-1-phenyl-hexadien-(1,5) (62)....42
5.12.1. Hydrierung von 62 .....42

6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der racemischen Allyl- und Methallyl-Alkohole durch Umsetzung der verschiedensten Aldehyde mit Triallylboran (13) und Trimethallylboran (22).....43

7. Identifizierung der Allylalkohole, der Methallylalkohole und der zu ihrer absoluten Konfigurationsbestimmung notwendigen Derivate .....44
7.1. Penten-(1)-ol-(4) (27).....44
7.2. Hexen-(1)-ol-(4) (28).....44
7.3. Hepten-(1)-ol-(4) (35).....45
7.4. 4-Hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (40).....45
7.5. 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-hexen-(1) (42).....45
7.6. 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44) .....46
7.7. 5-Chlor-4-hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (46)..46
7.8. 5-Chlor-4-hydroxy-hepten-(1) (A, B).....47
7.9. 3-Hydroxy-hexadien-(1,5) (61) .....47
7.10. 4-Hydroxy-heptadien-(1,5) (66).....47
7.11. 3-Hydroxy-1-phenyl-hexadien-(1,5) (62).....48
7.12. 4-Hydroxy-2-methyl-penten-(1) (47).....48
7.13. 4-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1) (48).....49
7.14. 4-Hydroxy-2-methyl-hepten-(1) (50).....49
7.15. 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-hexen-(1) (52).....49
7.16. 4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-hexen-(1) (57)...50
7.17. 1-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-buten-(3) (59) 50
7.18. Hexanol-(3) (29) .....51
7.19. 3-Acetoxy-hexan (30).....51
7.20. 3-Acetoxy-valeriansäuremethylester (34)....51
7.21. 3-Acetoxy-capronsäure-methylester (39).....51
7.22. 3-Hydroxy-2-methyl-hexan (41) .....51
7.23. 3-Hydroxy-2,2-dimethyl-hexan (43).....52
7.24. 1-Hydroxy-1-phenyl-butan (45).....52
7.25. 4-Hydroxy-2-methyl-hexan (49) .....52
7.26. 4-Hydroxy-2-methyl-heptan (51) .....52
7.27. 3-Acetoxy-2-methyl-hexan (56).....52
7.28. 3-Hydroxy-2,2,5-trimethyl-hexan (58).....53
7.29. 1-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-butan (60) ....53
7.30. 3-Hydroxy-1-phenyl-hexan (63).....53

Literaturverzeichnis ....54

Lebenslauf.....61

THEORETISCHER TEIL

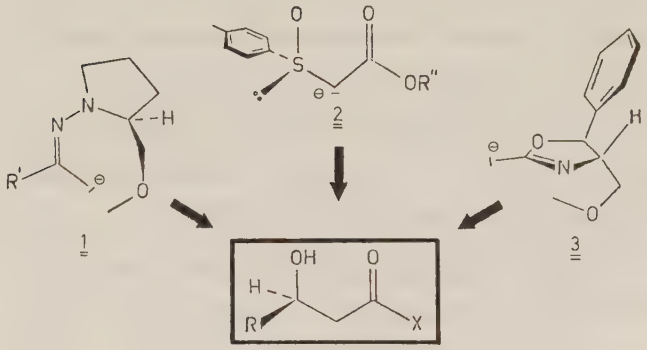
## 1. Einleitung und Problemstellung

Seit den frühen Jahren eines E.Fischer, eines McKenzie und vieler anderer ist ein stetig steigendes Interesse an asymmetrischen Synthesen [1] zu verzeichnen, wofür sowohl theoretische [2] als auch praktische [3] Gesichtspunkte verantwortlich zeichnen. Gerade letztere wirkten stimulierend und führten folgerichtig zu einer Reihe von Synthesen, bei denen unter C-C-Verknüpfung ein neues asymmetrisches Zentrum gebildet wurde.

Nicht wunder also, daß gerade die in ihrer synthetischen Vielfalt kaum zu überbietenden aldolartigen Reaktionen intensiv in Hinblick auf eine chirale Modifikation untersucht wurden [4].

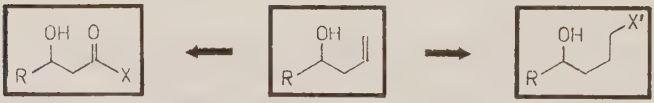
Dabei wählten neuere Arbeiten meist chiral modifizierte Nucleophile zur Übertragung der chiralen Information auf das neu zu bildende Zentrum. So setzte etwa A.I. Meyers [4b] das Oxazolinderivat 1, D. Enders [4c] ein entsprechendes Hydrazonderivat 2 und G. Solladié [4d] das α-Sulfinylester-Enolat 3 ein. Letztlich resultierten dabei Derivate des

hochinteressanten chiralen Synthesebausteins 4 mit zum Teil recht guter enantiomerer Reinheit von 18 - 25 [4b], 31 - 62 [4c] bzw. 88 % [4d] (nur 2 Beispiele).



1 2 3 4

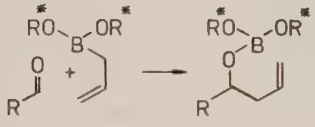
Wir folgten diesem Syntheseprinzip mit dem Ziel, chirale Synthesebausteine zu synthetisieren, die sich leicht weiter funktionalisieren lassen. Chirale Homoallylalkohole 5 stellen solch interessante Synthesebausteine dar,



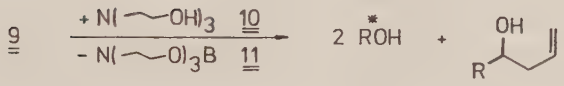
4 5 6

können sie doch mittels alt bekannter Verfahren leicht in die vielseitig verwendbaren Bausteine 4 und 6 überführt werden.

Zur Darstellung der Homoallylalkohole 5 setzten wir einen prochiralen Aldehyd 7 mit Allylboronsäureestern 8 chiraler Alkohole um [5]. Diese im Prinzip bekannte [6], als Hetero-En-Reaktion [7] auffaßbare Umsetzung, verläuft unter



7 8 9

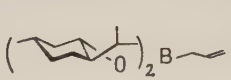
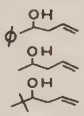
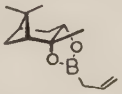
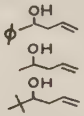
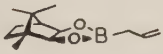
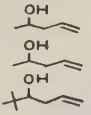


12 5

Allylumkehr, was am Beispiel des Crotylboronsäure-Esters gezeigt wurde [8]. Sie führt zu einem Borat 9, das leicht mit Triethanolamin (10)gespalten [9] werden kann. Dabei entstehen 11 [10], der zu Beginn der Synthese zur Darstellung des chiralen Allylboronsäure-Esters eingesetzte chirale Alkohol 12 und der gewünschte Homoallylalkohol 5 in hohen Ausbeuten.

Wir konnten zeigen (siehe Tabelle 1), daß die enantiomere (e.e.) bzw. optische (P') Reinheit der so erhaltenen Homoallylalkohole 5 stark von der Natur des chiralen Allylboronsäure-Esters 8 abhängig ist.

Tabelle 1

| 8 | 5 | P' bzw. e.e. [%] |
|---|---|---|
|  |  | -<br>0<br>0 |
|  |  | 7<br>8*<br>26 |
|  |  | 8<br>21*<br>18 |

*) Zur Diplomarbeit [5] korrigierte Werte (siehe 3.2).

Durch geeignete Wahl dieser Ester glaubten wir schon damals [5] bessere Enantioselektivitäten erzielen zu können.

Gegenstand dieser Arbeit war es nun, unter Beibehaltung der beschriebenen Reaktionssequenz

a) die Enantioselektivität etwa durch Variation des chiralen Borolans, des Lösungsmittels und der Temperatur zu erhöhen,

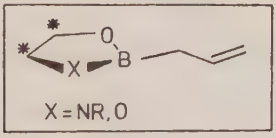
b) zu prüfen, inwieweit die Enantioselektivität von der Wahl des Aldehyds abhängig ist und

c) Modelle für den stereochemischen Ablauf der Reaktion zu entwickeln.

## 2. Auf der Suche nach geeigneten chiralen Borolanen

Die Untersuchung der Frage, mit welchen chiralen Borolanen die besten Enantioselektivitäten erzielt werden können, war zu Beginn dieser Arbeit Gegenstand unserer Bemühungen.

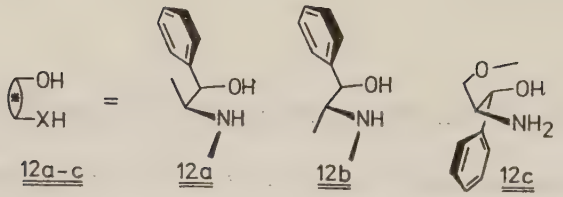
Die bisherigen Ergebnisse (siehe Tabelle 1) legten den Schluß nahe, daß vor allem cyclische Ester geeignet sein sollten, die beschriebene Reaktionssequenz mit guter Enantioselektivität durchführen zu können. Dieses Ergebnis und die Tatsache, daß cyclische Allyl- und Alkylboronsäure-Ester mit einer Ringgröße größer sechs sich nur schwer bilden [5,11], führte zu einer ersten Arbeitshypothese, die die Anknüpfung der Chiralität über fünfgliedrige Ringe an das Boratom (Borolane) forderte.




1. Arbeitshypothese

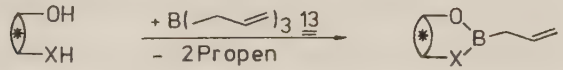
### 2.1. Die asymmetrischen Synthesen unter Verwendung leicht verfügbarer α-Aminoalkohole

Auf diese Arbeitshypothese aufbauend lag es nun nahe zu fragen, ob nicht vielleicht leichter verfügbare Borolane als die vom α-Pinen und Campher abgeleiteten zu besseren optischen Ausbeuten führen würden. Wir wählten deshalb zuerst das käufliche l-Ephedrin (12a), l-Pseudoephedrin (12b) und das leicht darstellbare [12] (+) (1S,2S)-2-Amino-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol (12c) aus.



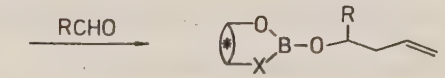
12a-c = 12a, 12b, 12c

12a, 12b und 12c reagierte mit Triallylboran (13) in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden 2-Allyl-1,3,2-Oxazaborolanen 8a-c



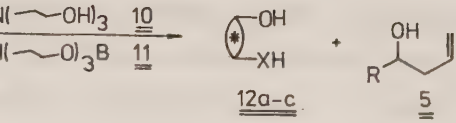
12a-c → 8a-c

die nachfolgend mit Acet- bzw. Benzaldehyd umgesetzt wurden.



8a-c → 9a-c

Dabei bildeten sich die 2-Alkoxy-1,3,2-Oxazaborolane 9a-c, die mit Triethanolamin (10) unter Freisetzung des gewünschten Homoallylalkohols 5 gespalten werden



9a-c → 12a-c + 5

konnten. Die Bestimmung der optischen Reinheit (P') und der absoluten Konfiguration der synthetisierten Alkohole ist in Abschnitt 3 bzw. 4 beschrieben. Die bei diesen Synthesen erzielten chemischen und optischen Ausbeuten, die Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung

mit Aldehyden und die absoluten Konfigurationen der synthetisierten Alkohole sind in den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle 2

12a

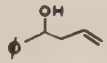
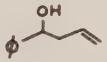
| Alkohol | Ausbeute (%)* | abs. Konf. | P'(%) | LM,* T(°C) |
|---|---|---|---|---|
|  | 91 | R | 10 | E, 25 |
| | 93 | - | - | E, 25 |

Tabelle 3

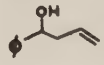
12b

| Alkohol | Ausbeute (%)* | abs. Konf. | P'(%) | LM,* T(°C) |
|---|---|---|---|---|
|  | 82 | S | 2 | H, O |
| | 78 | - | - | E, O |
| | 80 | - | - | -, O |
| | 87 | - | - | H, O |
| | 82 | - | - | E, O |
| | 89 | - | - | -, O |

*) siehe Erklärung zu Tabelle 4
E = Ether, H = n-Hexan

Tabelle 4

12 c

| Alkohol | Ausbeute (%)[1] | abs. Konf. | P'(%) | LM,[2] T(°C) |
|---|---|---|---|---|
|  | 85 | R | 5 | E, -70 |
| | 81 | - | - | E, -70 |

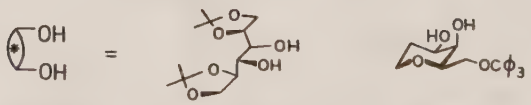
1) % isolierter Alkohol bezogen auf 8a-c

2) Temperatur des Lösungsmittels (LM), bei der der Aldehyd von ca. 20° C zugetropft wurde.

Zur Diskussion dieser Versuchsergebnisse siehe Punkt 2.3.

2.2. Die asymmetrischen Synthesen unter Verwendung zweier Zuckerderivate

Die mit den α-Aminoalkoholen erzielten schlechten Ergebnisse veranlaßten uns, nach neuen chiralen Ausgangsverbindungen zu suchen. Wir entschieden uns wegen der leichten Verfügbarkeit für die Zuckerderivate 1,2:5,6 -Bis-isopropyliden-



12d,e = 12d 12e

D-mannit (12d) [13] und das aus 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-Lyxo-hexitol [14a] und Tritylchlorid dargestellte [14b] 6-o-Trityl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-lyxo-hexitol (12e).

12d und 12e wurden in völlig analoger Weise zu der schon beschriebenen Reaktionssequenz (Punkt 2.1) bis zum Homoallylalkohol umgesetzt. Die folgenden Tabellen 5 und 6 geben Auskunft über die für diese Reaktion wichtigen Daten.

Tabelle 5

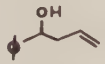
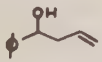
| | 12d | | | |
|---|---|---|---|---|
| Alkohol | Ausbeute (%)[1] | abs. Konf. | P'(%) | LM,[2] T(°C) |
|  | 88 | S | 4 | E, 0 |
| | 90 | R | 5 | E, 0 |

Tabelle 6

| | 12e | | | |
|---|---|---|---|---|
| Alkohol | Ausbeute (%)[1] | abs. Konf. | P'(%) | LM,[2] T(°C) |
|  | 89 | R | 8 | THF, 0 |
| | 91 | S | 8 | THF, 0 |

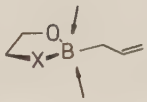
1) % isolierter Alkohol bezogen auf 8d,e

2) Temperatur des Lösungsmittels (LM), bei der der Aldehyd von ca. 20° C zugetropft wurde.

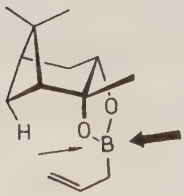
Zur Diskussion dieser Versuchsergebnisse siehe ebenfalls Punkt 2.3.

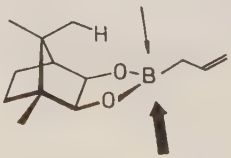
## 2.3. Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse aus 2.1 und 2.2

Die unter 2.1 und 2.2 durchgeführten asymmetrischen Synthesen zeichnen sich alle durch besonders schlechte Enantioselektivitäten aus (max. 10 % e.e.). Dabei wurden chirale Borolane eingesetzt, bei denen der Angriff des Elektrophils an beiden diastereotopen Seiten etwa gleich leicht erfolgen sollte.




Im Gegensatz dazu wird bei zwei in der Diplomarbeit [5] eingesetzten chiralen Informationsüberträgern, dem α-Pinen und dem Champher-Derivat, eine der beiden diastereotopen Seiten teilweise abgeschirmt.

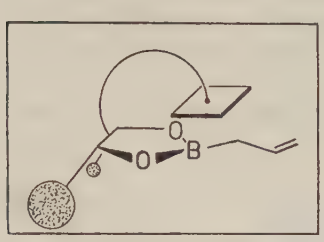



Diesen Unterschied machten wir für die so verschiedenen Enantioselektivitäten verantwortlich. Darauf aufbauend entwickelten wir eine zweite Arbeitshypothese für ein geeignetes Borolan.

Sie forderte a) die Abschirmung einer der beiden diastereotopen Seiten sowie

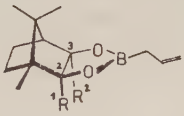
b) eine starke Differenzierung der beiden Chiralitätszentren in den Positionen 4 und 5.



2. Arbeitshypothese

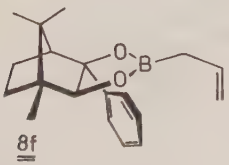
## 2.4. Die asymmetrischen Synthesen mit in 2-bzw. 3-Stellung substituierten 2-exo, 3-exo-dihydroxy Bornanderivaten

Den Forderungen unserer zweiten Arbeitshypothese recht nahe sollte ein Borolanderivat eines in 2- bzw. 3-Stellung substituierten 2-exo, 3-exo-dihydroxy Bornans kommen.

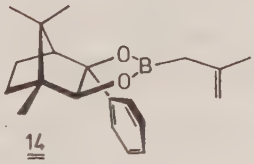


### 2.4.1. Die Synthese der 2- bzw. 3-endo-substituierten Borolanderivate 8f-h und 14

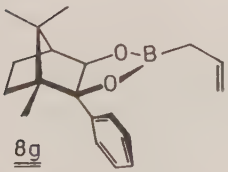
Als Zielmoleküle wählten wir zunächst die chiralen Borolane mit dem folgenden Substituentenmuster aus.



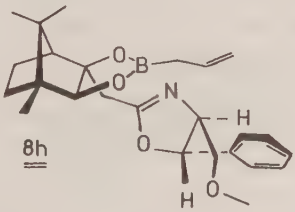
8f



14

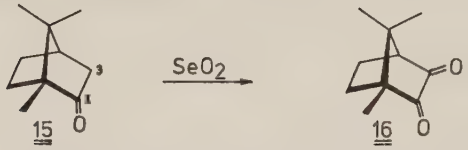


8g

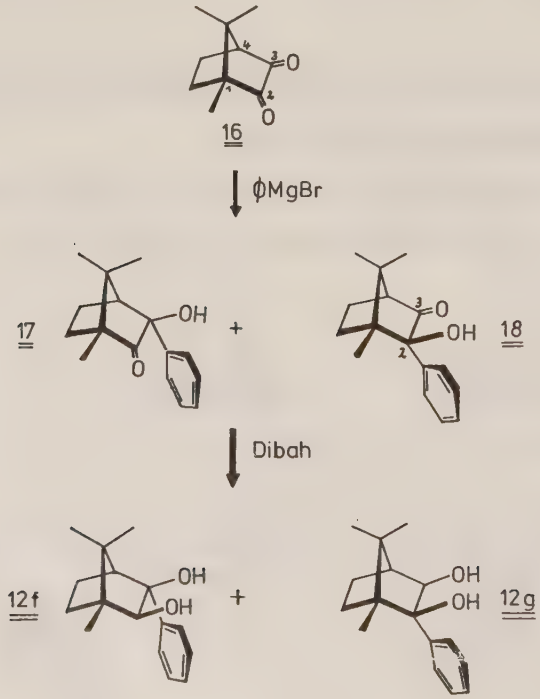


8h

Dabei gingen wir vom leicht aus Campher und Selendioxid darstellbaren [15,16] 2,3-Bornandion (16) (Campherchinon) aus.

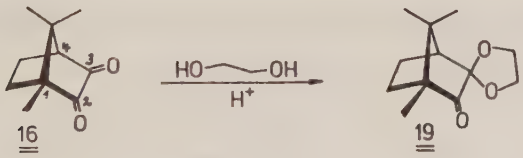



Wir versuchten zuerst auf direktem Wege durch Addition von Phenylmagnesiumbromid an Campherchinon [17] und nachfolgender Diisobutylaluminiumhydrid-Reduktion zu den 2 gewünschten phenyl-substituierten Bornanglykolderivaten 12f und 12g zu kommen.



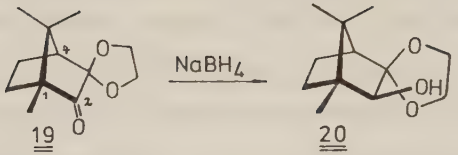
Dabei hofften wir, entweder 17 von 18 [17] oder 12f von 12g leicht durch fraktionierte Kristallisation trennen zu können. Diese Trennung gelang aber weder auf der Ketol- noch auf der Glykolstufe. Mittels Säulenchromatographie an Alox konnten jedoch die Glykole 12f und 12g sauber - aber umständlich - voneinander getrennt werden (12f:12g = 10:7). Eine Auftrennung des zweikomponenten Ketolgemisches (32 $^{13}$C-NMR-Signale) wurde im präparativen Maßstab nicht durchgeführt.

Um in präparativ brauchbaren Mengen gezielt in 2- bzw. 3-Stellung substituierte 2-exo, 3-exo dihydroxy-Bornane darstellen zu können, suchten wir eine andere Strategie. Sie benutzt als Schlüsselschritt die schon lange bekannte [18] Reaktion der regioselektiven Ketalisierung von Campherchinon.




16 19

Dabei entsteht in 50% Ausbeute (+) (1R, 4S)-3,3-Ethylendioxy-2-bornanon (19) [18a]. Dieses $^{13}$C-NMR-reine α-Keto-Ketal wurde zur Darstellung von 3-phenyl-substituierten Derivaten entsprechend einer Vorschrift von I.Fleming und R.B.Woodward [18b] mit Natriumborhydrid zum 3,3-Ethylendioxy-2-exo-hydroxy-bornan (20) reduziert, das ohne weitere Reinigung mit Säure in das (-) (1R,2S, 4S)-2-exo-Hydroxy-3-bornanon (21) überführt werden konnte (Ausbeute 80%).

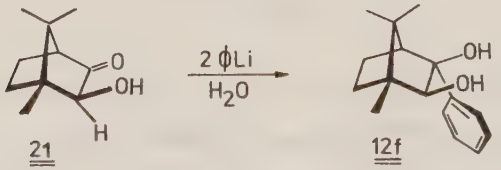



19 20

20 21

Bei dieser Reaktionsführung entstand jedoch kein einheitliches Produkt, wie wir aus $^{13}$C-NMR-Messungen zeigen konnten. (Verunreinigungen ca. 10%).

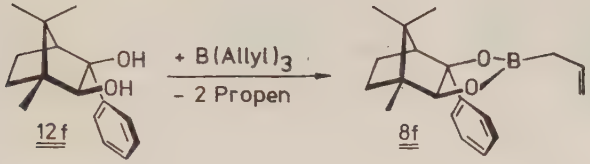
Ohne weitere Reinigungsschritte setzten wir dieses Reaktionsgemisch mit Phenyllithium in der Hoffnung um, auf der Glykolstufe eine Reinigung durchführen zu können.




21 12f

(+) (1R, 2S, 3S, 4S)-2-exo, 3-exo-Dihydroxy-3-endo-phenylbornan (12f) konnte in 73% Ausbeute nach sorgfältiger Kristallisation gewonnen werden. Es enthielt aber ebenso wie 21 noch Verunreinigungen (ca. 6%), wie aus dem $^{13}$C-NMR-Spektrum dieser Verbindung geschlossen werden konnte.

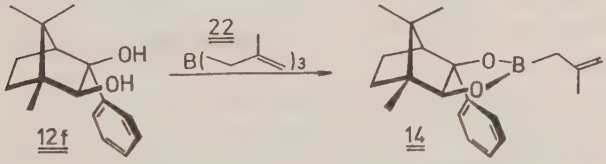
12f ($[\alpha]_D^{20}$ = +23.3° (10.32, Benzol)) reagierte mit Triallylboran (13) in nahezu quantitativen Ausbeuten zum (-) (1R, 2S, 3S, 4S)-2,3-(O-Allylborandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-3-endo-phenylbornan (8f) ($\alpha_D^{20}$ = 4.655 (1cm, neat)).




12f 8f

8f war nun - im Gegensatz zur Ausgangsverbindung 12f - nach dem $^{13}C$-NMR isomerenrein. Möglicherweise handelte es sich bei der Verunreinigung in 12f um ein isomeres trans-Glykol, das bei der Destillation von 8f abgetrennt werden konnte.

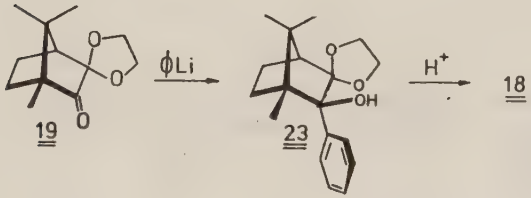
Das Borolanderivat (-) (1R, 2S, 3S, 4S)-2,3-(O-Methallyl-borandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-3-endo-phenylbornan (14) stellten wir völlig analog zu 8f aus 12f und Trimethallylboran (22) in 92% Ausbeute dar.

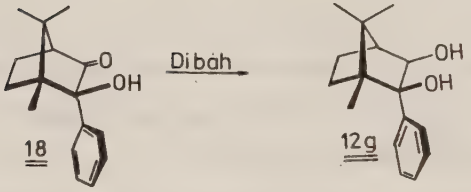


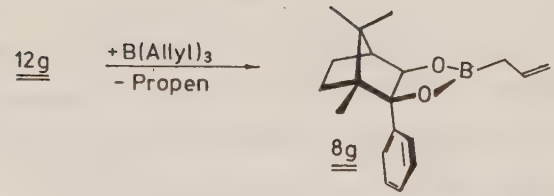

12f 14

Das 2-substituierte Derivat (+) (1R, 2R, 3R, 4S)-2,3-(O-Allylborandiyl) -2-exo, 3-exo-dioxy-2-endo-phenylbornan (8g) synthetisierten wir von 19 ausgehend in 54 % Ausbeute

über das 2-exo-Hydroxy-2-endo-phenyl-Ketal des Isocamphers 23, das Ketol 18 und das Glykol (-) (1R, 2R, 3R, 4S)-2-exo,3-exo-Dihydroxy-2-endo-phenylbornan. (12g) war im Gegensatz zum ent-



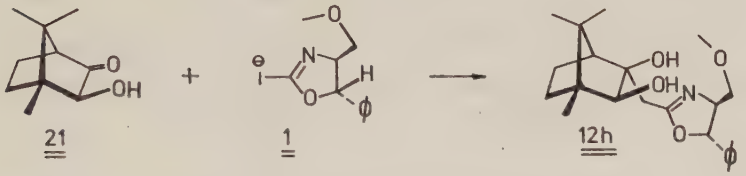




sprechenden 3-substituierten Derivat nicht nur analysen- sondern nach dem $^{13}$C-NMR auch isomerenrein.

Zur Darstellung des chiralen Borolans (-) (1R, 2S, 3R, 4S)-2,3-(O-Allylbornandiyl)-3-endo-((4'S,5'S)-4'-methoxymethyl-2'-methylen-5'-phenyl-2'-oxazolin)-2-exo,3-exo-dioxy-bornan (8h)konnten wir auf die Er-

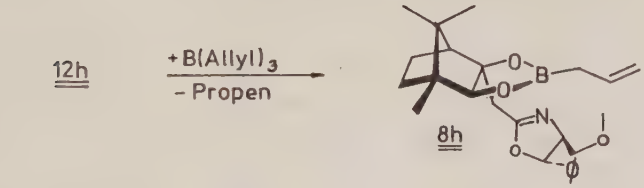
fahrungen bei der regioselektiven Synthese 3-substituierter 2-exo,3-exo-dihydroxy Bornanderivate zurückgreifen.

Wir setzten 21 mit 1, dem Anion von (-) (4S, 5S)-4-Methoxy-methyl-2-methyl-5-phenyl-2-oxazolin [12],



21 + 1 → 12h

in Tetrahydrofuran um. Nach Hydrolyse mit Wasser konnte 12h in 80 % Ausbeute isoliert werden. 12h reagierte ebenfalls mit Triallylboran zum gewünschten Borolan 8h.




Die Reinigung dieses zähen Öles mußte säulenchromatographisch erfolgen.

2.4.2. Die asymmetrischen Synthesen mit den chiralen Borolanen 8f-h und 14

All diese Borolane reagierten glatt und in hohen Ausbeuten mit den verschiedensten Aldehyden zu den entsprechenden Boraten, die dann, ohne vorher

isoliert worden zu sein, mit Triethanolamin gespalten wurden. Dabei entstanden die gewünschten Homoallylalkohole in sehr guten Ausbeuten.

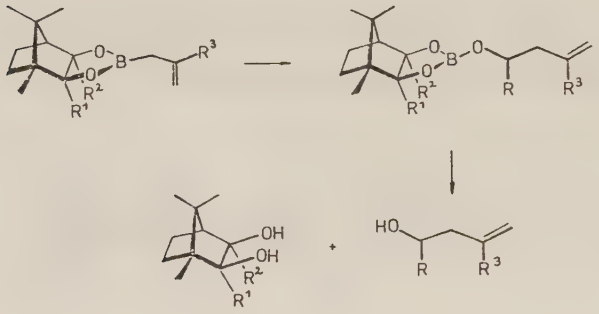
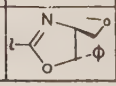


Tabelle 7

| Borolan | $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ |
|---|---|---|---|
| 8f | H | ϕ | H |
| 14 | H | ϕ | Me |
| 8g | ϕ | H | H |
| 8h | H |  | H |

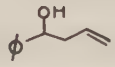
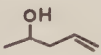
2.4.2.1. Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 8g

Die ersten Versuche zur Überprüfung unserer 2. Arbeitshypothese führten wir mit dem chiralen Borolan 8g durch. Dabei galt unser Augenmerk auch der Frage, inwieweit die Enantioselektivität der Reaktion von der Wahl des Lösungsmittels abhängig ist. Weiter führten wir einen orientierenden Versuch

zur Klärung der Frage durch, ob nicht eine Lewis-Säure katalysierte Reaktionsvariante dieser Hetero-En-Reaktion mit höherer Enantioselektivität abläuft. Anlaß für diesen Versuch war zum einen die Arbeit von G.Feussner [19], der zeigte, daß die Reaktion von Allylboranen mit Ketonen von Lewis-Säure katalysiert wird und eine Arbeit von Gill und Wallace [20], die eine $TiCl_4$-katalysierte En-Reaktion mit hoher Enantioselektivität durchführten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

8g

| Alkohol | Ausbeute (%) | abs. Konf. | P'(%) | LM, T(°C) |
|---|---|---|---|---|
|  | 90 | R | 6 | E, -70 |
| | 91 | R | 8 | H, -40 |
|  | 88 | S | 25 | E, -70 |
| | 92 | S | 38 | H, -40 |
| | 85 | S | 31 | C, -40 |
| | 65 | S | 16 | C*,-40 |

*) Asymmetrische Synthese mit $TiCl_4$ (siehe exp.Teil 3.1)
B = Benzol, E = Ether, H = n-Hexan, C = Tetrachlorkohlenstoff, LM = Lösungsmittel.

Die Ergebnisse aus Tabelle 8 lassen sich in 2 Punkten kurz zusammenfassen:

a) Die optische Reinheit der Homoallylalkohole ist im Lösungsmittel n-Hexan am höchsten und
b) die mit Lewis-Säure katalysierte Reaktion verlief mit schlechterer Enantioselektivität als die entsprechende nicht katalysierte Reaktion.

Zur näheren Diskussion dieser Versuchsergebnisse siehe 2.4.3.

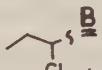
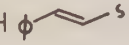
2.4.2.2. Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 8f

In Vorversuchen erkannten wir sehr schnell, daß die mit dem Borolan 8f erzielten Enantioselektivitäten die der anderen Borolane übertrafen. Wir führten deshalb mit 8f eine Reihe von Versuchen durch.

Dabei galt es zunächst zu prüfen, inwieweit die Enantioselektivität von der Wahl des Aldehyds abhängig ist. Die Ergebnisse dieser Versuche, die wir alle in n-Hexan bei -40° C durchführten, sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

$\underline{8f}$ $\alpha_D^{20}$ = -4.655 (1cm, neat)

| Alkohol $R^3$ | R | Ausbeute (%) | abs. Konf. | e.e. (%) | LM, T(°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| H | Me | 92 | R | 65 | H, -40 |
| H | Et | 91 | R | 77 | H, -40 |
| H | n-Pr | 93 | R | 72 | H, -40 |
| H | i-Pr | 88 | S | 70 | H, -40 |
| H | t-Bu | 85 | S | 45 | H, -40 |
| H | | 83 | S | 70 | H, -40 |
| H |  | 70 | - | 70 | H, -40 |
| | | 70 | - | 75 | H, -40 |
| H | Ph | 90 | S | 36 | H, -40 |
| H | | 86 | S | ~50 | H, -40 |
| H | | 84 | - | ~30 | H, -40 |
| H |  | 81 | S | 24 | H, -40 |

Sie lassen sich in zwei Punkten kurz zusammenfassen:

a) Bei Aldehyden des Typs $\underline{sp^3\text{-C-CHO}}$ liegen die e.e.-Werte im Mittel bei $\underline{70\%}$ und

b) bei Aldehyden des Typs $\underline{sp^2\text{-C-CHO}}$ bei $\underline{35\%}$.

Zur näheren Diskussion dieser Ergebnisse siehe Punkt 2.4.3.

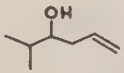
Bemerkenswert ist auch das Ergebnis der asymmetrischen Synthese mit dem α-Chloraldehyd 2-Chlor-Butanal. Hier entstanden die zwei diastereomeren α-Chlor-Alkohole A und B im Verhältnis A:B = 39.5:60.5; bei der Umsetzung mit dem achiralen Triallylboran (13) im Verhältnis A:B = 36.8:63.2. Die Diastereoselektivität dieser Reaktion war widererwarten gering, ließen uns doch Ergebnisse von Cornforth bei analogen Umsetzungen [21] höhere Enantioselektivitäten erhoffen. Die absoluten Konfigurationen der Ester A und B wurden nicht bestimmt.

Die vor allem in Tabelle 9 zusammengefaßten Ergebnisse waren erfreulich und veranlaßten uns, das, wie bereits festgestellte, nicht ganz reine 3-endo-Phenyl-Glykol 12f durch noch sorgfältigere Umkristallisationen in reinerer Form zu isolieren. Dabei erhielten wir ein Glykol, welches ebenfalls bei 103° C schmolz, dessen Allylborolan-Derivat 8f jedoch einen um 22 % höheren Drehwert hatte ($\alpha_D^{20}$: -5.984° (1 cm, neat)).

Mit dieser Substanz führten wir eine Reihe von asymmetrischen Synthesen durch. Dabei ging es darum, die Größe der Abhängigkeit zwischen der Enantioselektivität und der Temperatur der Reaktionslösung zu untersuchen, bei der der Aldehyd zugetropft wurde. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 10 und Diagramm 1 zusammengefaßt.

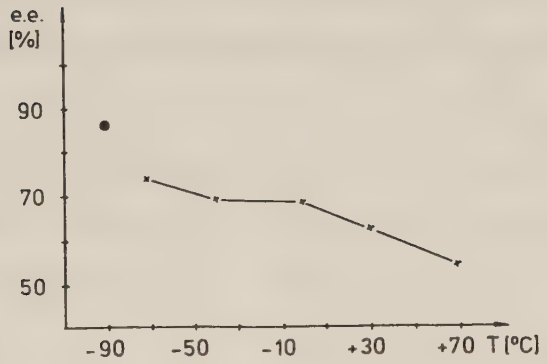
Tabelle 10

8f $\alpha_D^{20}$: -5.984° (1cm,neat)

| Alkohol | Ausbeute (%) | abs. Konf. | e.e. (%) | LM, T(°C) |
|---|---|---|---|---|
| | 82 | R | 74 | H, -73 |
| | 79 | R | 69 | H, -40 |
| | 85 | R | 68 | H, - 1 |
| | 82 | R | 63 | H, 30 |
| | 50 | R | 54 | H, 69 |
| | 76 | R | 65 | -, 0 |
|  | 86 | S | 79 | H, -40 |

H = n-Hexan

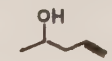
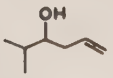
Diagramm 1: e.e. [%] = f (T) für die Umsetzung von 8f mit Acetaldehyd




Sie lassen sich kurz zusammenfassen:

a) Die mit den Borolanen 8f ($\alpha_D^{20}$ = -4.655 (1cm, neat) und $\alpha_D^{20}$ =-5.984° (1cm, neat)) durchgeführten asymmetrischen Synthesen führten bei identischer Reaktionsführung zu Homoallylalkoholen nahezu gleicher enantiomerer Reinheit.

Tabelle 11

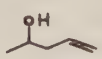
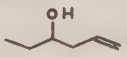
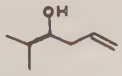
| Alkohol | $\alpha_D^{20}$ = -4.655 | $\alpha_D^{20}$ = -5.984 |
|---|---|---|
|  | 65 % e.e. | 69 % e.e. |
|  | 70 % e.e. | 69 % e.e. |

b) Wie aus Diagramm 1 ersichtlich, steigt die Enantioselektivität mit fallender Temperatur des Reaktionsmediums.

Dieses Ergebnis forderte geradezu Syntheseversuche bei noch tieferen Temperaturen heraus. Dazu schien uns n-Hexan als Lösungsmittel nicht geeignet zu sein, bildete es doch schon ab Temperaturen kleiner -40° C zusammen mit dem Borolan 8f eine hoch viskose Masse. Wir entschieden uns für flüssiges Propan als neuem Reaktionsmedium und führten damit bei Temperaturen kleiner -40° C eine Reihe von Versuchen durch (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12

8f $\alpha_D^{20}$: -5.984° (1 cm,neat)

| Alkohol | Ausbeute (%) | abs. Konf. | e.e. (%) | LM*, T(°C) |
|---|---|---|---|---|
|  | 82 | R | 86 | P,- 90 |
| | 80 | R | 86 | P,-110 |
| | 70 | R | 82 | P,-180** |
|  | 76 | R | 79 | P,-110 |
| | 84 | R | 79 | P,- 78 |
|  | 79 | S | 67 | P,- 78 |

P = Propan

*) Temperatur der Reaktionslösung, in die der Aldehyd von ca. 20° C getropft wurde.

**) Der Acetaldehyd wurde hier in fester Form zugegeben.

---

Die Ergebnisse dieser Versuche seien in den folgenden Punkten kurz zusammengefaßt:

a) Die enantiomere Reinheit des Pentenols konnte durch die veränderte Reaktionsführung (Reaktion in Propan bei T <-73°C) von 74 auf 86 % e.e. verbessert werden,

b) die des Hexenols und 5-Methyl-hexenols jedoch nicht.

Das letzte Ergebnis legt den Schluß nahe, daß der Propion- und der Isobutyraldehyd bei Temperaturen kleiner -40° C noch nicht mit dem Allylborolan 8f reagiert und somit eine Temperaturerniedrigung des Lösungsmittels während der Zutropfzeit keine Enantioselektivitätsverbesserung zufolge haben kann.

2.4.2.3. Die asymmetrischen Synthesen mit dem Borolan 14

Die letzten Versuche zur Darstellung enantiomerenreiner Homoallylalkohole mit in 2- bzw. 3-Stellung phenylsubstituierten Bornanen standen in Zusammenhang mit der Frage, inwieweit sich die enantiomere Reinheit der Homoallylalkohole ändert, wenn anstelle der Allyl-Gruppe eine substituierte Allylgruppe auf den Aldehyd übertragen wird. Wegen der leichten Verfügbarkeit des Methallylborolanderivats 14

entschieden wir uns für die Methallylgruppe. Die damit durchgeführten asymmetrischen Synthesen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 13

14

| Alkohol $R^3$ R | | Ausbeute (%) | abs. Konf. | e.e. (%) | LM, T(°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| Me | Me | 82 | R | 74 | H, -40 |
| Me | Et | 85 | R | 70 | H, -40 |
| Me | Pr | 84 | R | 65 | H, -40 |
| Me | i-Pr | 87 | S | 76 | H, -40 |
| Me | t-Bu | 92 | S | 70 | H, -40 |
| Me | Ph | 83 | S | 40 | H, -40 |

H = n-Hexan

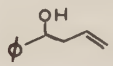
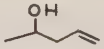
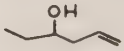
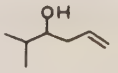
Zusammenfassend kann hier festgestellt werden, daß sich die Enantioselektivität nur sehr wenig ändert, wenn anstelle einer Allyl- eine Methallyl-Gruppe übertragen wird. (Vergleiche mit Tabelle 9 )

2.4.2.4. Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 8h

Die asymmetrische Synthese mit dem Borolan 8h führten wir im Zusammenhang mit der Frage durch, ob nicht durch zusätzlich chiral modifizierte Reste $R^2$ noch bessere Enantioselektivitäten erzielt werden können. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 14

8h

| Alkohol | Ausbeute (%) | abs. Konf. | e.e. (%) | LM, T(°C) |
|---|---|---|---|---|
|  | 76 | S | 46 | H, -40 |
|  | 82 | R | 33 | H, -40 |
|  | 85 | R | 44 | H, -40 |
|  | 87 | S | 48 | H, -40 |

H = n-Hexan

Die e.e.-Werte von ca. 43 % für die vier Alkohole lagen teils über (Benzaldehyd) zum Teil unter den Werten, die mit dem phenyl-substituierten Borolan 8f erreicht wurden. Die naheliegende Frage, wie sich die Enantioselektivität bei Verwendung des entsprechenden enantiomeren Oxazolin-Restes $R^2$ bei gleicher Chiralität des Campherteils ändert, wurde nicht untersucht.

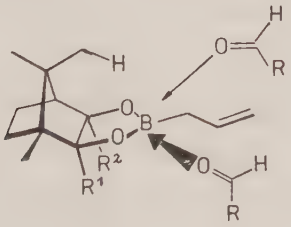
### 2.4.3 Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse

#### Zusammenfassung

Die Ergebnisse der unter 2.4.2 beschriebenen asymmetrischen Synthesen sind unter den jeweiligen Tabellen zusammengefaßt. Ergänzend sei hier nur festgestellt, daß die durchgeführten asymmetrischen Synthesen für ein gegebenes Allylborolan jeweils enantioface-selektiv [22] verlaufen. Das bedeutet, daß die Allyl- bzw. Methallylgruppe unabhängig von der Art des Aldehyds immer bevorzugt dieselbe enantiotope Seite des prochiralen Aldehyds angreift.

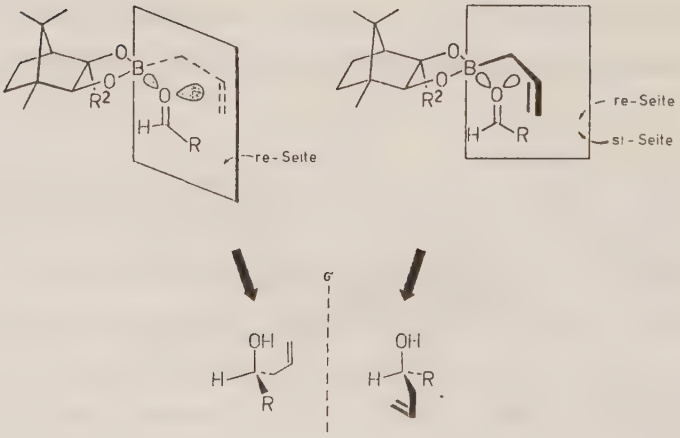
#### Diskussion

Auf unsere 2. Arbeitshypothese aufbauend, schlugen wir zu Beginn dieses Kapitels ein in 2-endo- bzw. 3-endo-Stellung substituiertes Borolanderivat des 2-exo, 3-exo-dihydroxy Bornans als geeigneten Chiralitätsüberträger vor. Dabei gingen wir von der Vorstellung aus, daß die Methallyl-Gruppe in 7-Stellung die "obere Seite" des chiralen Borolans weitgehend abschirmt - der Angriff des Aldehyd-Sauerstoff-Atoms am Bor somit bevorzugt von "unten" erfolgen sollte.



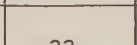
Darauf aufbauend schlagen wir zur Beantwortung einer Reihe von Fragen das folgende Reaktionsmodell vor. Sie sieht näherungsweise vor, daß der oberseitige Angriff zu racemischem Material führt, das Verhältnis von oberseitigem zu unterseitigem Angriff unabhängig von $R^1$, $R^2$ und immer konstant ist. Damit führen wir alle Enantioselektivitäts-Differenzen, die wir mit den verschiedensten vom Bornan abgeleiteten Borolanen bei gleichen Reaktionsbedingungen beobachteten, auf zwei Übergangszustände zurück, die an der Unterseite des Borolans zu verschiedenen Enantiomeren führen. Diese Überganszustände - in Schema A für 3-substituierte Bornanderivate dargestellt - entstehen durch den Angriff des Aldehyds an das Bor-Atom mit dem zum H-Atom cis-ständig stehenden freien n-Orbital.

Schema A



Wie die experimentellen Befunde (siehe Tabelle 8-14 und die folgende Tabelle 15) nun zeigen, ist bei in 3-Stellung substituierten Bornanen der re-seitige Angriff des Allyl-Restes je nach Borolansystem mehr oder weniger stark bevorzugt. Dies deutet auf eine dem linken Formelbild in Schema A bevorzugte Angriffsrichtung des Aldehyds hin.

Tabelle 15

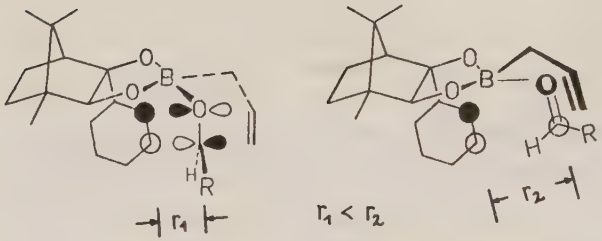
| $R^2$ | Me* | $Me_2CH$* |  | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % e.e. | 0 | ~3 | 33 | 65 | ~40 | ~30 | ~40 |
| a.Ko. | — | R | R | R | R | R | R |

*) Lit. 23

Das Ausmaß dieser Bevorzugung ist, wie vor allem aus Tabelle 15 hervorgeht, unterschiedlich groß und hängt stark von der Art des Substituenten $R^2$ ab. Während wir bei $R^2$=Alkyl nur eine geringe, finden wir bei $R^2$=Aryl eine starke Bevorzugung des re-seitigen Angriffs. Einen Schlüssel zum Verständnis dieser Beobachtung sehen wir in einer bei arylsubstituierten Bornanen möglichen stabilisierenden Wechselwirkung zwischen den π-Orbitalen des Aryl- und den π-Orbitalen des Carbonyl-Systems. Diese Stabilisierung ist möglich, wenn der Über-

gangszustand der Reaktion dem linken Formelbild im Schema B entspricht ( dieses Formelbild entspricht dem im Schema A auf der linken Seite mit $R^2$=Aryl). Bei einem dem rechten Formelbild in Schema B entsprechendem Übergangszustand kann es zu keiner ausgeprägten Wechselwirkung zwischen den π-Orbitalen kommen.

Schema B




Folglich wird bei Aryl-substituierten Bornanen der re-seitige dem si-seitigen Angriff gegenüber stark bevorzugt, eine Bevorzugung, die bei alkylsubstituierten Derivaten weit weniger ausgeprägt sein sollte.
Wie aus Schema B zu entnehmen ist, wird in unserer Modellvorstellung die Enantioselektivität der Reaktion bei aryl-substituierten Bornanen entscheidend vom Ausmaß der bindenden Wechselwirkung zwischen den π-Orbitalen bestimmt. Dieses Ausmaß sollte z.B. unabhängig davon sein, ob eine Allyl- oder eine Methallylgruppe auf den Aldehyd übertragen wird. Diese Vermutung wurde durch das Experiment bestätigt (vergleiche Ergebnisse aus Tabelle 9 und 13).

Ein Zusatz von $TiCl_4$ erhöht die Elektrophilie der Carbonylgruppe und würde die Wechselwirkung zwischen den π-Systemen verstärken. Andererseits blockiert das $TiCl_4$ gerade die Koordinationsstelle des Aldehyds, an der das Bor koordinieren soll. Insofern kann die Beobachtung einer verringerten Enantioselektivität in Gegenwart von $TiCl_4$ nicht überraschen.

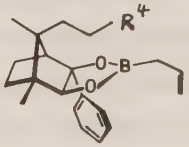
Die schlechtere Enantioselektivität bei Verwendung von Donor-Solventien könnte mit der verringerten Lewis-Acidität des Bors und der damit verringerten Komplexierungstendenz für den Aldehyd in Zusammenhang stehen. Der beobachtete Einfluß auf die Enantioselektivität ist nicht unmittelbar einsichtig.

Offen bleibt noch die Frage, weshalb bei α-$sp^2$-konfigurierten Aldehyden schlechtere Enantioselektivitäten als bei α-$sp^3$-konfigurierten erzielt wurden. Wie zuletzt Lefour und Loupy [24] zeigten, ändert sich die energetische Lage des π-Mo's und die Größe der entsprechenden AO-Koeffizienten bei α-$sp^3$ konfigurierten anders als bei α-$sp^2$ konfigurierten, wenn Elektrophile am Aldehydsauerstoff-Atom komplexieren. Damit könnte es zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Wechselwirkung zwischen dem π-System des Aldehyds und dem des Aryl-Restes kommen. Bei α-$sp^3$-hybridisierten Aldehyden liegt diese Wechselwirkung offensichtlich über der α-$sp^2$-hybridisierter Aldehyde und führt folglich zu einer stärkeren Stabilisierung. Eine quantitative Beschreibung dieser Situation sollte auf der Grundlage dieser Vorstellungen möglich sein.

Das diskutierte Reaktionsmodell geht von einer weitgehenden Abschirmung der oberen Borolan-Ringebene durch die 7-ständige Methylgruppe am Bornan-System aus. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch ein vor kurzem von F.Plénat [43] veröffentlichtes Experiment unterstützt, der bei der Reduktion des Kations des vom 2-exo, 3-exo-dihydroxy Bornan abgeleiteten cyclischen Benzaldehydacetals ein Verhältnis von oberseitigem zu unterseitigem Hydrid-Angriff mit 2:98 erhielt (siehe Schema C).

Schema C

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob nicht durch eine völlige Abschirmung der oberen Borolan-Ringebene enantiomerenreinere Alkohole synthetisiert werden könnten. Auf der Grundlage dieser Vorstellung sehen wir eine Möglichkeit zur Modelloptimierung.

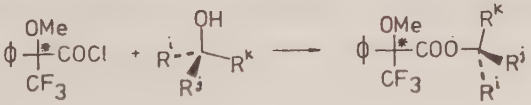


## 3. Die Bestimmung der optischen Reinheit bzw. des Enantiomerenüberschusses der synthetisierten Alkohole

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (e.e.) chiraler Alkohole sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden [25]. Wir entschieden uns für eine von Dale und Mosher entwickelte Methode [26]. Auf diese Weise bestimmten wir nur die Enantiomerenreinheit der chiralen Alkohole, die aus der asymmetrischen Synthese mit den chiralen Borolanen 8f, 8h, 14 hervorgegangen sind. Bei allen anderen chiralen Alkoholen, die wir mit den chiralen Borolanen 8a-e und 8g erhalten hatten, stützen sich die Angaben auf den Drehwert, d.h. die optische Reinheit [22]. Systematische Versuche, eine mögliche Diskrepanz [27] zwischen optischer und enantiomerer Reinheit aufzuzeigen, wurden mangels Anlaß nicht unternommen.

### 3.1. Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse nach der Methode von Mosher

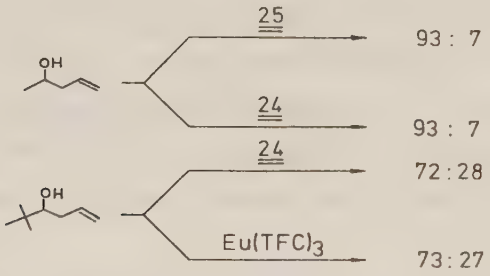
Mosher [26] setzte α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenylacetylchlorid (24) mit racemischen Alkoholen um und erhielt zwei diastereomere Ester, die er $^{19}$F-NMR-spektroskopisch in Form zweier voneinander getrennter $CF_3$-Signale nachweisen konnte.



24

Diese Methode hat gegenüber analogen $^1$H-NMR-spektroskopischen Methoden den Vorteil, daß keine fremden Kernresonanzen bei der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse stören, setzt aber - wie natürlich alle anderen analogen Methoden auch - ein in seiner enantiomeren Reinheit bekanntes 24 voraus.

Wir überprüften diese Reinheit zweifach, indem wir aus zwei verschiedenen optisch aktiven Alkoholen je zwei Sätze diastereomerer Verbindungen A und B darstellten,




wobei ein Diastereomerenpaar aus enantiomerenreinem Material (N-Naphthalin-2-sulfonyl-L-phenylalanylchorid (25) bzw. Tris-3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-d-camphorato-europium ($En(TFC)_3$) dargestellt wurde. Aus den jeweils nahezu übereinstimmenden Diastereomeren-Verhältnissen folgt nicht nur, daß wir mit enantiomerenreinem Material 24 gearbeitet haben; sie stellen weiter eine Bestätigung der mit dem Mosher-Reagenz erzielten Ergebisse auf unabhängigem Wege dar.

Zur Darstellung des Säurechlorids 24 benutzten wir nicht die von Mosher angegebene Methode der Umsetzung von α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-essigsäure (26) durch mehrtägiges Refluxieren mit Thionylchlorid, da hierbei in vielen Fällen nahezu quantitativ das Trifluoracetophenon entstand. Vielmehr wählten wir als Chlorierungsreagenz Phosphorpentachlorid, mit dem innerhalb weniger Minuten ein vollständiger Umsatz erreicht wurde.

26

Die Veresterungsreaktionen wurden entsprechend zweier beschriebener Varianten [26] durchgeführt. Sie unterscheiden sich im wesentlichen nach der dabei eingesetzten Alkoholmenge (0.35 bzw. 0.2 mmol). In allen Fällen wurden sie unter identischen Reaktionsbedingungen sowohl mit racemischem als auch mit optisch aktivem Alkohol durchgeführt, um eine mögliche kinetische Racemabspaltung auszuschließen. Diese hätte sich in nicht gleichen Diastereomerenverhältnissen bei Verwendung des racemischen Alkohols $^{19}$F-NMR-spektroskopisch nachweisen lassen müssen.

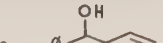
Das Diastereomerenverhältnis ist $^{19}F$-NMR-spektroskopisch bis zu einem Frequenzabstand von 2Hz mit Hilfe der $^{19}F-\{^{1}H\}$-Technik exakt bestimmbar. Kleinere Frequenzabstände bis zu ca. 1Hz konnten zwar noch gemessen werden, die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses war dann jedoch nur sehr fehlerhaft möglich. Letzteres fanden wir nur bei der Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses der vom Allyl-crotyl- und Allyl-vinyl-carbinol abgeleiteten Ester.

3.2. Die Bestimmung der optischen Reinheit der mit den chiralen Borolanen 8a-e und 8g dargestellten Alkohole

Zur Bestimmung der optischen Reinheit P(%)

$$P\ (\%) = \frac{[\alpha] \cdot 100}{[\alpha]_{max}}$$

([α]= specifische Drehung des synthetisierten Alkohols, $[\alpha]_{max}$ = specifische Drehung des enantiomerenreinen Alkohols) ist ein genauer Wert von $[\alpha]_{max}$ erforderlich. Da wir diesen im Falle des Allyl-methyl- und Allyl-phenyl-carbinols nicht kennen, definieren wir ein $[\alpha]'_{max}$ und P'(%) und bringen damit zum Ausdruck, daß wir zur Berechnung der optischen Reinheit lediglich den besten (höchsten) zur Verfügung stehenden specifischen Drehwert für "optisch reines Material" verwenden. Unsere $[\alpha]'_{max}$-Werte sind

$[\alpha]'_{max}$ = 48.7° (C=6.92,Benzol)[28] für  und

$[\alpha]'_{max}$ = 10.51°(C=9.40,Ether)*) für .

*) Literaturwert[29]: 6.1 (9,Ether).

Dabei folgt der Wert von 10.51° (9.40,Ether) aus dem Vergleich von $^{19}F$-spektroskopisch bestimmtem e.e.-Wert mit dem dazugehörenden spezifischen Drehtwert:

$$ {}^{20}_{D}[\alpha]'_{max} = \frac{[\alpha]^{20}_{D} \cdot 100}{e.e.[\%]} = \frac{9.04 \cdot 100}{86} = \underline{\underline{10.51°}} \text{ (9.40,Ether).} $$

## 4. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der synthetisierten Alkohole

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration sind eine Reihe von Methoden bekannt [30]. Wir bestimmten sie, indem wir - falls notwendig - unsere Alkohole in Verbindungen mit bekannter absoluter Konfiguration überführten.

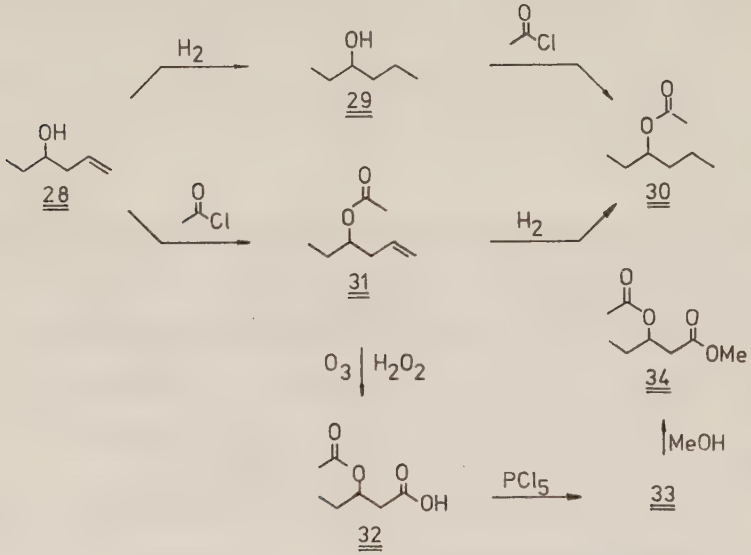
### 4.1. Penten-(1)-ol-(4) (27)

Die absolute Konfiguration ist in der Literatur [30] (Seite 222p) angegeben mit R-(+)(Ether).

### 4.2. Hexen-(1)-ol-(4) (28)

Die absolute Konfiguration ist in der Literatur [30] (Seite 222q) angegeben mit R-(-)(neat). Wegen des geringen absoluten Drehwertes von 28 mit $\alpha^{22}_{D}$ = +0.300 (l=20 cm) (Lit. 29, S.455) und der damit resultierenden Gefahr der Verfälschung der Aussage durch Verunreinigungen und wegen der Beobachtung, daß derselbe Alkohol in Benzol

rechtsdrehend war, überprüften wir dieses Ergebnis, indem wir die Derivate 29, 30 und 34 bekannter absoluter Konfiguration synthetisierten.




Aus ?-(-)(neat) 28 entstanden

29 R-(-)(Ether) (Lit. [30] Seite 220 d),

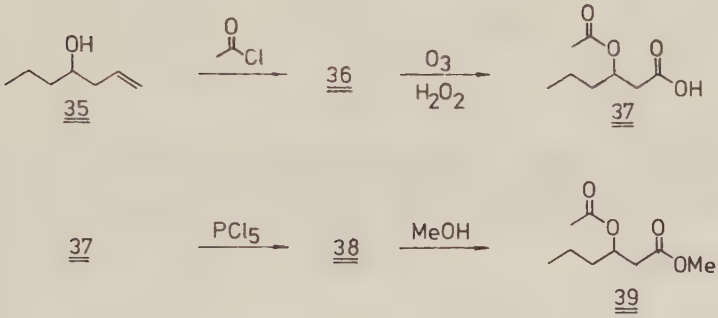
30 R-(+)(EtOH) (Lit. [30] Seite 321 b) und

34 R-(+)($CHCl_3$) (Lit. [30] Seite 326 a).

Somit ist die in der Literatur angegebene Bezeichnung R-(-)(neat) für 28 richtig.

4.3. Hepten-(1)-ol-(4) 35

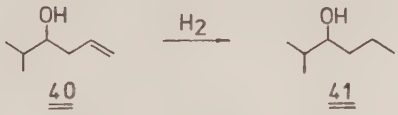
Die absolute Konfiguration ist in der Literatur nicht angegeben. Zu ihrer Bestimmung wurde folgende Reaktionssequenz durchgeführt.




Aus ?-(+)(Benzol) 35 entstand R-(+)($CHCl_3$) 39 (Literatur [30] Seite 326 b). Für 35 gilt somit R(+)(Benzol).

4.4. 4-Hydroxy-5-methyl-hexen-(1) 40

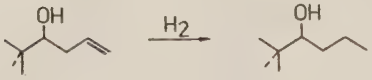
Die absolute Konfiguration ist in der Literatur nicht beschrieben. Zu ihrer Bestimmung wurde folgende Reaktion durchgeführt.




Aus ?-(-)(Benzol) 40 entstand S-(-)(Ethanol) 41 (Literatur [30] Seite 223 h). Für 40 gilt somit S-(-)(Benzol).

4.5. 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-hexen-(1) (42)

Die absolute Konfiguration ist in der Literatur nicht beschrieben. Zu ihrer Bestimmung wurde folgende Reaktion durchgeführt.

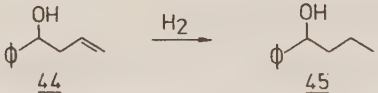



42 43

Aus ?-(-)(Benzol) 42 entstand S-(-)(neat) 43 (Literatur [30] Seite 226 b). Für 42 gilt somit S-(-)(Benzol).

4.6. 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44)

Die absolute Konfiguration ist in der Literatur nicht beschrieben. Zu ihrer Bestimmung wurde folgende Reaktion durchgeführt.

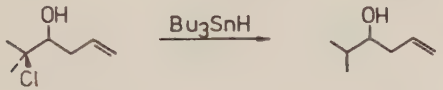



44 45

Aus ?-(-)(Benzol) 44 entstand S-(-)($CS_2$) 45 (Literatur [30] Seite 229 f). Für 44 gilt somit S-(-)(Benzol).

4.7. 5-Chlor-4-hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (46)

Auch hier ist die absolute Konfiguration in der Literatur nicht bekannt. Zu ihrer Bestimmung wurde 46 dechloriert [31].




46 40

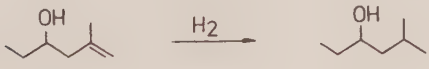
Aus ?-(-)($CH_2Cl_2$) 46 entstand S-(-)(Benzol) 40, dessen Konfiguration schon von uns bestimmt worden war (4.4). Für 46 gilt somit S-(-)($CH_2Cl_2$).

4.8. 4-Hydroxy-2-methyl-penten-(1) (47)

Die absolute Konfiguration ist in der Literatur [30] angegeben mit R-(-)(Ether).

4.9. 4-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1) (48)

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von 55 wurde folgende Reaktion durchgeführt.

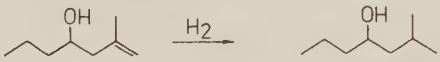



48 49

Aus ?-(+)(Ether) 48 entstand R-(-)(neat) 49 (Literatur [30] Seite 2221). Für 48 gilt somit R-(+)Ether).

4.10. 4-Hydroxy-2-methyl-hepten-(1) (50)

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von 57 wurde folgende Reaktion durchgeführt.

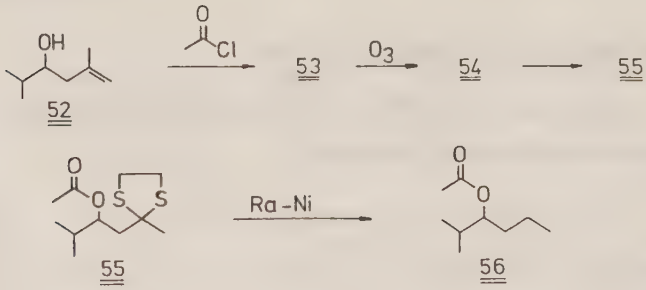



50 51

Aus ?-(+)(Ether) 50 entstand R-(-)(neat) 51 (Literatur [30] Seite 222 m). Für 50 gilt somit R-(+)(Ether).

4.11. 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-hexen-(1) (52)

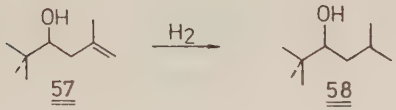
Die absolute Konfiguration von 52 ist nicht bekannt. Zu ihrer Bestimmung wurde folgende Reaktionssequenz durchgeführt.




Aus ?-(-)(Ether) 52 entstand S-(-)($CDCl_3$) 56.
Die absolute Konfiguration von 56 hatten wir schon vorher durch Acylierung von S-(-)(EtOH) 41 (Literatur [30] Seite 223 h) bestimmt. Somit gilt für 52 die Beziehung S-(-)(Ether).

4.12. 4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-hexen-(1) (57)

Die absolute Konfiguration von 57 wurde durch folgende Reaktion bestimmt.

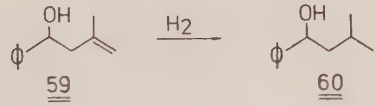



57 58

Aus ?-(-)(Ether) 57 entstand S-(-)($CDCl_3$) 58 (Literatur [30] Kagan S.226 d). Für 57 gilt somit S-(-)(Ether).

4.13. 1-Hydroxy-3-mehtyl-1-phenyl-buten-(3) (59)

Die absolute Konfiguration von 59 wurde durch folgende Reaktion bestimmt.




59 60

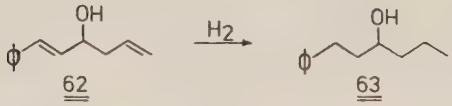
Aus ?-(-)(Ether) 59 entstand S-(-)(Benzol) 60 (Literatur [30] Seite 229h). Für 59 gilt somit S-(-)(Ether).

4.14. 3-Hydroxy-hexadien-(1,5) (61)

Die absolute Konfiguration von 61 ist in der Literatur [30] (Seite 224g) bestimmt zu S-(+)(Ether).

4.15. 3-Hydroxy-1-phenyl-hexadien-(1,5) (62)

Die absolute Konfiguration von 62 wurde durch folgende Reaktion bestimmt.

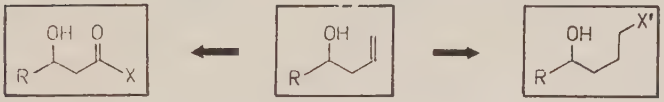



62 63

Aus ?-(+)(Ether) 62 entstand S-(+)($CS_2$) 63 (Literatur[30] Seite 227 b). Für 62 gilt somit S-(+)(Ether).

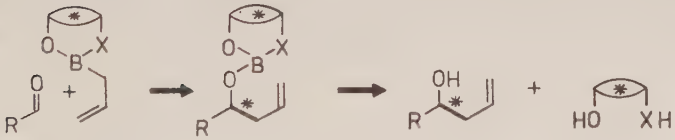
## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, chirale Homoallylalkohole 5 mit hoher enantiomerer Reinheit darzustellen, die mittels alt bekannter Verfahren in die hochinteressanten Synthesebausteine 4 und 6 überführt werden können.



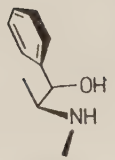

4 5 6

Dazu setzten wir verschiedene Aldehyde mit chiralen Allyl-Borolanen 8 um. Es bildeten sich Borate 9, die leicht und in hohen Ausbeuten zu den gewünschten Homoallylalkoholen gespalten werden konnten.

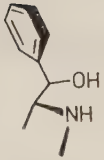



7 8 9 5 12

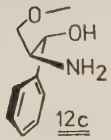
Als chirale Informationsüberträger wählten wir die folgenden Glykole und α-Amino-Alkohole aus.



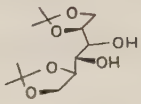
12a



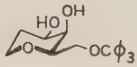
12b



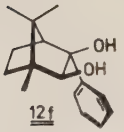
12c



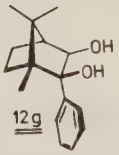
12d



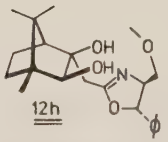
12e



12f



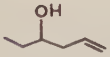
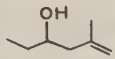
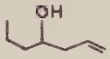
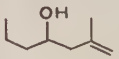
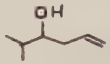
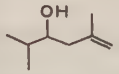
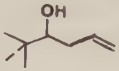
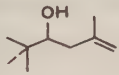
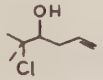
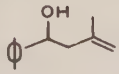
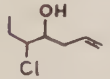
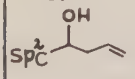
12g



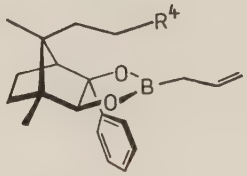
12h

Die besten Enantioselektivitäten erzielten wir mit den vom Glykol 12f abgeleiteten Borolanen 8f und 14. Die hiermit erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 16 auf Seite 49 zusammengefaßt.

Tabelle 16

| Alkohol | Ausb. (%) | e.e. (%) | Alkohol | Ausb. (%) | e.e. (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| | 86 | 86(R) | | 82 | 74(R) |
|  | 90 | 79(R) |  | 85 | 70(R) |
|  | 93 | 73(R) |  | 84 | 65(R) |
|  | 88 | 70(S) |  | 87 | 76(S) |
|  | 85 | 45(S) |  | 92 | 70(S) |
|  | 83 | 70(S) |  | 83 | 40(S) |
|  | 71 | 75(-) | | | |
|  | 85 | 24-50 (S) | | | |

Auf die in 2.4.3 formulierte Arbeitshypothese aufbauend, sehen wir in der völligen Abschirmung der oberen Seite im Borolan 8f eine Möglichkeit zur Modelloptimierung.




Einen Zugang zu solchen 8-substituierten Bornanderivaten könnten die Reaktionen von E.J. Corey [32], D.H.R. Barton [33] und T. Money [34] bieten.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Vorbemerkungen

Alle Reaktionen mit Bor-Verbindungen wurden unter getrocknetem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff durchgeführt.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

Die Massenspektren wurden auf den Varian Geräten MAT CH 7 und MAT 711 aufgenommen.

Die Drehwerte der optisch aktiven Verbindungen wurden am Perkin-Elmer-Polarimeter 141 gemessen.

Die IR-Spektren wurden mit dem Sodium Chloride Spektrophotometer 157 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

Zur Aufnahme der $^{1}$H-NMR-Spektren diente ein Kernresonanzgerät Varian T60. Die Verschiebungen sind stets in $\delta$-Werten gegen TMS als inneren Standard angegeben.

Die $^{13}$C-NMR-Spektren wurden auf einem Kernresonanzgerät Varian CFT 20 aufgenommen. Es wird jeweils die Verschiebung des Signals im rauschentkoppelten Spektrum gegen TMS als inneren Standard angegeben. Als Hilfe bei der Zuordnung der Signale standen off-resonance-entkoppelte Spektren zur Verfügung.

Die $^{11}$B-NMR-Spektren wurden auf dem HA 100 der Fa. Varian registriert. Die chemische Verschiebung ist in δ-Werten gegen $Bf_3$:$Et_2O$ als äußeren Standard angegeben.

Alle präparativ-gaschromatographischen Reinigungs- und Trennoperationen wurden auf dem Gerät von Varian - Modell A-90-P3 - durchgeführt. Wenn nicht besonders vermerkt, trennten wir unter folgenden Bedingungen: Säule 5% Apiezon-M auf Chromosorb G AW-DMCS, 140 cm x 1/4", 20ml He/Min. Durchfluß.

Die Reinheit der Alkohole wurde gaschromatographisch am Perkin-Elmer 900 untersucht (Säule 45 cm, 0.25 mm DC 200, 30 PSI He.

Für die Säulenchromatographie wurden Kieselgel 60, Kerngröße 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM) der Firma Merck, Darmstadt sowie neutrales Aluminiumoxid der Firma Woelm, Eschwege verwendet.

## 2. Darstellung von Ausgangsverbindungen für die asymmetrischen Synthesen

### 2.1. Triallylboran (13)

Die Darstellung erfolgte entsprechend einer Vorschrift von B.M.Mikhailov [35].

15,0 g (0.56 mol) Aluminiumspäne, 100 mg (0.37 mmol) Quecksilber (II)-chlorid und 75 ml Ether (wasserfrei) wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 35-40° C tropfenweise mit 91 g (0.75 mol) Allylbromid versetzt. Die schwarze Suspension wurde 1,5 h bei 45-50° C nachgerührt und anschließend bei 55° C tropfenweise mit 28.4 g (0.20 mol) Bortrifluorid-diethyletherat versetzt. Dabei wurde die Reaktionssuspension immer zäher. Es empfahl sich deshalb, einen kräftigen Metallrührer zu verwenden. Die zähe Suspension wurde nun noch 1.5 h bei 55° C nachgerührt. Dann wurden ca. 40 ml Ether bei 760 Torr abdestilliert (Badtemperatur <100° C). Die Reaktionsmischung wurde nun auf 20° C abgekühlt, die Ether-Reste im Vakuum bei ca. 12 Torr abgezogen und der feste Rückstand bei ca. 20 Torr destilliert. Dabei durfte die Badtemperatur 120° C nicht übersteigen. Es wurden 25 g (93%) 13 mit den in der Literatur [6] angegebenen physikalischen Daten erhalten. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt !

2.2. Trimethallylboran (22)

Die Darstellung erfolgte entsprechend einer Vorschrift von B.M.Mikhailov und V.F.Pozdnev [36].

7,5 g(0.25 mol) Aluminiumspäne, 50 mg (0.19 mmol) Quecksilber(II)-chlorid, 100 ml Ether (wasserfrei) und 20.15 g (0.15 mol) Methallylbromid [37] wurden, nachdem die Reaktion angesprungen war, unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 47.25 g (0.35 mol) Methallylbromid und 14.2 g (0.10 mol) Bortrifluorid-diethyletherat versetzt. Die Lösung wurde so zugetropft, daß der Ether refluxierte. Der Reaktionsbrei wurde anschließend 1 h unter Rückfluß gekocht.
Danach wurde der Ether bei Normaldruck entfernt. Nun kühlte man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab, entfernte die Ether-Reste im Vakuum bei ca. 12 Torr und destillierte unter kräftigem Rühren mit einem stabilen mechanischen Rührer. Dabei durfte die Badtemperatur 120° C nicht übersteigen! Es wurden 13,0 g (73%) 22 erhalten. Sdp. 56° C bei ca. 12 Torr. Die physikalischen Daten entsprachen denen der Literatur [6]. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

2.3. (-)(4S,5R)-2-Allyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaborolan (8a)

Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Zu 100 ml Ether (wasserfrei) wurden unter Rühren

bei 20° C 12.3 g (97.7 mmol) Triallylboran (13)und eine Lösung von 15.15 g (91.7 mmol) l-Ephedrin (12a) ($[\alpha]_D^{20}$: -5.48°(10.32,EtOH) in 140 ml Ether (wasserfrei) so zugetropft, daß das Molverhältnis stets 1 war. Dabei entwich Propen. Nun wurde noch 3 h unter Rückfluß nachgerührt, der Ether bei 760 Torr abgezogen und der klare flüssige Rückstand im Vakuum destilliert. So erhielten wir 15.0 g (76%) 8a mit folgenden physikalischen Daten:

Sdp. 105° C/$5.10^{-3}$ Torr

$\alpha$ = -13.59° (1cm,Reinsubstanz)

CHN-Bestimmung

$C_{13}H_{18}BNO$ (215.10) Ber. C 72.59 H 8.44 N 6.51

Gef. C 72.52 H 8.56 N 6.80

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$= 0.6 (d, 7.5 Hz, $CH_3$-C), 1.9 (d, 8Hz, $-CH_2-$) 2.7 (s,$CH_3$-N), 3.4-4.0 (m,CH-N), 4.9 - 5.4(m, $=CH_2$), 5,6 (d, 7.5 Hz, CHO), 5.8-6.5 (m, -CH=), 7.5 (S, Ø ).

$^{11}$B-NMR (in Substanz): $\delta$ = + 33.2 ppm

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$): 15.20 ($CH_3$-C), 14-21 (B-$CH_2$-), 29.53 ($CH_3$-N), 60.06 (CH-N), 81.53 (CH-O), 113.84 ($CH_2$=), 126.12 (Ø), 126.84 (Ø), 127.61 (Ø), 135.01 (-CH=), 139.53 (Ø).

IR (Film): 3000(s), 2920(s), 1940(w), 1870(w), 1800(w), 1620(m), 1590(w), 1490(s), 1440(s), 1400(s), 1360(m), 1310(s), 1270(s), 1230(s), 1110(m), 980(s), 890(s), 810(w), 740(s), 690(s) $cm^{-1}$.

2.4. (-)(4R,5R)-2-Ally-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaborolan (8b)

15,15 (97,7 mmol) l-Pseudoephedrin (12b) ($[\alpha]_D^{20}$: -52.9° (8.2,MeOH)) wurden in 200 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) gelöst und bei 20° C tropfenweise mit 12,3 g (97.7 mmol) Triallyl-boran (13) versetzt. Danach wurde 1 h unter Rückfluß gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Dabei erhielten wir 18.0 g (91%) 8b mit folgenden physikalischen Daten:

Sdp. 72° C/$5.10^{-3}$ Torr

$\alpha$ = -5.76 (1cm,Reinsubstanz)

CHN-Bestimmung

$C_{13}H_{18}BNO$ (215.10) Ber. C 72.59 H 8.44 N 6.51

Gef. C 72.27 H 8.62 N 6.32

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): $\delta$= 1.31 (d, 7Hz, $CH_3$-C), 1,90 (d, 7Hz, $-CH_2-$), 2.73 (s, $CH_3$-N), 3.38 (mc,CH-N), 5.oo (d, 7Hz, CH-O), 5.0-5.5 (m, $=CH_2$), 5.9-6.6 (m, -CH=), 7.58 (s, Ø).

$^{11}$B-NMR (in Substanz): $\delta$= + 31.9 ppm.

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$): $\delta$ = 18.39 ($CH_3$-C), 28.80 ($CH_3$-N), 64.51 (CH-N), 85.43 (CH-O), 113.56 ($=CH_2$), 124.81 (Ø), 126.86 (Ø), 127.76 (Ø), 134.71 (-CH=), 142.63 (Ø).

IR(Film): 3050(s), 2950(s), 2900(s), 1950(w), 1880(w), 1810(w), 1620(m), 1600(w), 1490(s), 1450(s), 1410(s), 1370(m), 1340(m), 1310(m), 1270(s), 1240(s), 1150(m), 1060(m), 1010(m), 900(m), 830(m), 750(s), 700(s) $cm^{-1}$.

2.5. (-)(4S,5S)-4-Methoxymethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaborolan (8c)

5.0 g (27,6 mmol) (+)(1S,2S)-2-Amino-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol (12c) [12] wurden in 50 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) gelöst und mit 3.7 g (27.6 mmol) Triallylboran (13) tropfenweise bei 25° C versetzt. Dabei erwärmte sich die Lösung. Nun wurde noch 1 h unter Rückfluß gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Wir erhielten 5.1 g (80%) 8c mit folgenden physikalischen Daten:

Sdp.: 98° C / ca. $1x10^{-3}$Torr

$\alpha$ = -1.788° (1cm, Reinsubstanz)

CHN-Bestimmung:

$C_{13}H_{18}BNO_2$ (231.10) Ber. C 67.57 H 7.85 N 6.06

Gef. C 67.45 H 7.90 N 6.15

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.70-2.03 (d, 8Hz, B-$CH_2$), 3.03-4.07 (m, 4H), 3.47 (s, $CH_3$), 4.87-5.40 (m, =$CH_2$, O-CH), 5.73-6.40 (m, -CH=), 7.57 (s,Ø).

$^{11}$B-NMR($CDCl_3$): δ = + 34.5 ppm.

IR (Film) : 3230(s), 1640(s) $cm^{-1}$.

2.6. (+)-3,4-(O-Allylborandiyl)-1,2:5,6-bis-isopropyliden-D-mannit (8d)

Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. 5.0 g (19 mmol) (-)-1,2:5,6-Bis-isopropyliden-D-mannit (12d) [13] wurden in 50 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) gelöst und bei 20° C mit 2.56 g (19 mmol) Triallylboran (13) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 Min. unter Rückfluß gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei erhielten wir 4.95 g (84%) 8d als klares Öl mit folgenden physikalischen Daten:

Sdp.: 106-107° C/1x$10^{-4}$ Torr

$[\alpha]_D^{20}$ : + 28.3° (60, $CCl_4$).

CH-Bestimmung:

$C_{15}H_{25}BO_6$ (312.17) Ber. C 57.72 H 8.07

Gef. C 57.50 H 7.99

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): $\delta$ = 1.28 (s, $2CH_3$), 1.42 (s, $2CH_3$), 1,76 (d, 8Hz, B-$CH_2$-), 3.87-4.77 (m, 8-CHO), 4.87-5.30 (m, $=CH_2$), 5.6-6.4 (m, CH=).

$^{11}$B-NMR (in Substanz): $\delta$ = + 34.65 ppm.

IR (KBr-Preßling): 2980(m), 2930(m), 2880(m), 1670(w), 1560(w), 1500(w), 1380(s), 1370(s), 1350(s), 1260(s), 1215(s), 1175(m), 1155(m), 1075(s), 1060(s), 1030(m), 970(m), 900(m), 880(w), 845(s), 790(w), 700(w), 600(w) $cm^{-1}$.

2.7. Darstellung von (-)-3,4-(O-Allylborandiyl)-6-O-trityl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-lyxo-hexitol (8e)

Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. 12.6 g (32.27 mmol) 6-O-Trityl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-lyxo-hexitol (12e) wurden in 480 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) gelöst und bei 20° C tropfenweise mit 4.83 g (36.0 mmol) Triallylboran (13) versetzt. Unter Rückfluß wurde 2 Stunden nachgerührt und dann das Tetrahydrofuran abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in wenig Methylenchlorid aufgenommen und an 400 g Kieselgel chromatographiert ($CH_2Cl_2$, Säulendurchmesser 5 cm). Die zweite Fraktion enthielt 11.2 g (79%) 8e als klares Öl mit folgenden physikalischen Daten:

$[\alpha]_D^{20} = -6.4°$ (5.16, $CDCl_3$)

CH-Bestimmung

$C_{28}H_{29}BO_4$ (440.35) Ber. C 76.37 H 6.64

Gef. C 76.10 H 6.77

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 1.7-2.0 (m,4H), 3.0-4.2 (m, 7H), 4.5-6.2 (m, 3H), 6.8-7.5 (m, 15H).

$^{11}$B-NMR (in Substanz): $\delta$ = + 33.6 ppm.

IR($CCl_4$): 3100, 3060, 3020, 1640, 1460, 1370, 1330 $cm^{-1}$.

2.8. (-)(1R,4S)-2,3-Bornandion (16)

Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von M. Erkens [15], einer etwas abgewandelten W.C. Evans-Synthese [16]. Dabei erhielten wir ein Produkt mit den unter Lit. [15] angegebenen physikalischen Daten (Schmp. 198° C).

2.9. Umsetzung von (-)(1R,4S)-2,3-Bornandion (16) mit Phenyl-magnesiumbromid und nachfolgender Reduktion

In eine Grignardlösung aus 3.4 g (0.15 mmol) Magnesium, 23.5 g (0.15 mmol) Brombenzol und 60 ml Ether (wasserfrei) wurde unter Rückfluß und kräftigem Rühren eine Lösung von 16.7 g (0.10 mol) 16 in 80 ml Ether (wasserfrei) getropft. Die Lösung wurde nach 12 Stunden unter Rückfluß gekocht, auf 0° C abgekühlt und vorsichtig mit kalter 10%iger Salzsäure versetzt. Durch Zugabe von

Benzol wurden alle Feststoffe gelöst. Die organische Fraktion wurde mit 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nun wurde das Benzol abgezogen und der zurückgebliebene Brei aus Methanol umkristallisiert. Es entstanden 20 g (83%) eines Produktes mit folgenden physikalischen Daten:

Smp. 79° C, Lit. [17] 78-80°C

$^{13}$C-NMR: 32 Signale

10 g dieser weißen Kristalle wurden nun in 250 ml Toluol (wasserfrei) gelöst und unter Stickstoff zu 100 ml (100 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (Dibah 20H, Schering AG, Berlin/Berghausen) von -70° C getropft. Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden bei dieser und 12 h bei 20° C gehalten, dann mit 30 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert und nachfolgend mit 200 ml Ether versetzt. Nun wurde kräftig gerührt, das Aluminiumhydroxid abgesaugt, 3 mal mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinten Ether- und Toluol-Fraktionen am Rotavapor eingeengt. Zurück blieben 11.5 g Kristallbrei. 500 mg davon wurden auf 150 g neutralem Alox säulenchromatographiert (Benzol/Ether = 3:1). Wir erhielten 75 mg 12f und 52 mg 12g mit den unter 2.12 und 2.13 angegebenen physikalischen Daten.

2.10 (+)(1R,4S)-3,3-Ethylendioxy-2-bornanon (19)

Die Darstellung von 19 erfolgte nach einer Vorschrift von M.Erkens [18a]. Die physikalischen Daten entsprachen denen von M.Erkens (Schmp. 81.5°C, $[\alpha]_D^{25}$ = 60.4° (1.12, EtOH)).

2.11 (-)(1R,2S,4S)-2-exo-Hydroxy-3-bornanon (21)

Die Darstellung erfolgte nach Ian Fleming und R.B. Woodward [18b] - wir gingen lediglich von (+)(1R,4S) - 19 aus. Die physikalischen Daten:

Schmp.: 234-235° C; (Lit. [18b] 228-230° C - ausgehend (-)(19) $[\alpha]_D^{20}$: -112.34° (2.05, in EtOH); Lit. [18b] $[\alpha]_D^{24}$: + 115° (C= 2.2 in EtOH)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.9 (s, $CH_3$), 1.0 (s, $2CH_3$), 1,2-2,3 (m, 5H), 3.0 (OH), 3.6 (s, O-C-H).

$^{13}$C-NMR($CDCl_3$): δ = 10.00 ($CH_3$), 18.48 ($CH_3$), 20.11 ($CH_2$), 20.86 ($CH_3$), 33.45 ($CH_2$), 46.21 (qu.C), 48.95 (qu.C), 58.45 (CH), 79.08 (CH), 219.46 (C=O).

2.12 (+)(1R,2S,3S,4S)-2-exo, 3-exo-Dihydroxy-3-endo-phenylbornan (12f)

15 g (2.16 mol) Lithium und 250 ml Ether (wasserfrei) wurden tropfenweise mit einer Lösung von 192 g (1.22 mol) Brombenzol und 250 ml Ether (wasserfrei) unter Rückfluß versetzt. Nun wurde 2 h unter Rückfluß

nachgerührt. Dann wurde unter Rückfluß eine Lösung von 42.0 g (0.25 mol) (-)(1R,2S,4S)-2-exo-Hydroxy-3-bornanon (21) in 250 ml Ether (wasserfrei) zugetropft, 3 h unter Rückfluß nachgerührt, das Reaktionsgemisch mit 500 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert und die wäßrige Phase 3x mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Ether-Fraktionen wurden über $Na_2SO_4$ getrocknet, der Ether am Rotavapor abgezogen und das zurückgebliebene Öl (83g) mit etwas Petrolether (60-70°C) angerieben. Der Kristallbrei wurde aus 400 ml Petrolether (60-70° C) umkristallisiert. Dabei wurden sowohl die bei dieser Lösungsmittel-Menge nicht in Lösung gegangenen als auch die zu Beginn des Kristallisationsvorganges ausgefallenen Kristalle vorher abgesaugt. Wir erhielten 45 g (73%) weiße Kristalle mit folgenden physikalischen Daten:

Schmp.: 102-103° C

$[\alpha]_D^{20}$: + 23.3° (C= 10.32, Benzol)

CH-Bestimmung:

$C_{16}H_{22}O_2$ (246.35) Ber. C 78.00 H 9.00
Gef. C 77.90 H 9.06

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): $\delta$ = 0.6-1.8 (m, 13H), 0.9 (s, $CH_3$), 1.0 (s, $CH_3$), 1.3 (s, $CH_3$), 2.2 (d, 4Hz, Brückenkopf-CH), 2.6 (s, OH), 3.1 (d, 7Hz, OH), 4.1 (d, 7Hz, CHO), 7.2-7.7 (m, Ø).

$^{13}$C-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 11.36 ($CH_3$), 22.39, 22.58, 23.07, 33.23 ($CH_2$), 48.45 (qu.C), 49.63 (qu.C), 54.60 (CH), 82.54(CH), 82.93 (qu.C), 126.78 (Ø), 127.28 (Ø), 128.53 (Ø), 145.43 ( Ø).

IR ($CCl_4$-Lösung): 3400 - 3600 (OH) $cm^{-1}$.

2.13 (-)(1R,2R,3R,4S)-2-exo, 3-exo-Dihydroxy-2-endo-phenylbornan (12g)

10.8 g (1.6 mol) Lithium und 170 ml Ether (wasserfrei) wurden tropfenweise mit einer Lösung von 121 g (0.8 mol) Brombenzol und 230 ml Ether (wasserfrei) versetzt. Nun wurde 2 h gerührt und nachfolgend eine Lösung von 54.0 g (0.26 mol) (+)(1R,4S)-3,3-Ethylen-dioxybornanon-(2) (11g) in 300 ml Ether (wasserfrei) zugetropft. Alle Operationen wurden bisher unter Rückfluß durchgeführt. Die braune Reaktionslösung wurde nun vorsichtig mit 300 ml Wasser und 10 g $NH_4Cl$ hydrolysiert, die wäßrige Phase 3x mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Ether-Fraktionen mit $Na_2SO_4$ getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Zurück blieben 70 g rötliches "$^1$H-NMR-sauberes" Öl, das mit einer Lösung von 400 ml Ethanol und 600 ml 3N-HCl 45 Minuten unter Rückfluß verrührt wurde. Das Reaktionsgemich wurde abgekühlt, 5x mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Ether-Fraktionen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, mit $Na_2SO_4$ getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Es wurden 60 g "$^1$H-NMR-sauberes" Öl erhalten, das in 600 ml Tuluol gelöst wurde. Diese Lösung wurde nun bei -70° C zu 900 ml (900 mmol)

Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (Dibah 20H, Schering AG, Berlin/Berghausen) getropft. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Lösung wurde vorsichtig mit 200 ml Wasser hydrolysiert, die wäßrige Phase 3x mit je 200 ml Ether extrahiert, die vereinigten Ether-Fraktionen mit Wasser gewaschen, mit $Na_2SO_4$ getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Zurück bleiben 42 g Öl, das, nachdem es durchkristallisiert war, 2x aus Petrolether (60-70°C) umkristallisiert wurde. Wir erhielten 35 g (55 %) 12g mit folgenden physikalischen Daten:

Schmp.: 110-111° C, Lit [38] 114-115° für das Racemat.
$[\alpha]_D^{20}$: -26.35° (6.83, $CHCl_3$)

CH-Bestimmung:

$C_{16}H_{22}O_2$(246.35) Ber. C 78.oo H 9.00
Gef. C 77.98 H 8.82

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.7-2.0 (m, 14H), 0.87 (s,$CH_3$), 0.92 (s,$CH_3$), 1.3 (s, $CH_3$), 1.9 (d, 6Hz, Brückenkopf-H-Atom), 2.96 (d, 6Hz, OH), 3.1 (s, OH), 4.4 (d, 6Hz, O-CH), 7.4-7.9 (m, Ø).

$^{13}$C-NMR($CDCl_3$): δ = 9.82 ($CH_3$), 22.20, 23.03, 24.23, 30.28, 50.49, 51.58, 53.07, 79.99 (O-C-H), 84.09 (O-C-Ø), 126.79 (Ø), 126.94 (Ø), 127.52 (Ø), 144.35 (Ø).

IR ($CCl_4$-Lösung): 3540, 3640 (m, OH) $cm^{-1}$.

2.14 (+)(1R,2R,3R,4S)-2,3-(O-Allylborandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-2-endo-phenylbornan (8g)

10.0 g (40.6 mmol) (-)-2-exo-3-exo-Dihydroxy-2-endo-phenylbornan (12g) wurden in 50 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) gelöst und bei 25° C mit 5.44 g (40.6 mmol) Triallyborան (13) tropfenweise versetzt. Dabei erwärmte sich die Lösung. Nun wurde 1 h unter Rückfluß gerührt, das Tetrahydrofuran abgezogen und der ölige Rückstand destilliert (Badtemp. 150° C). Ausbeute 11.8 g (98 %). Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Sdp.: 118° / ca. $1 \times 10^{-3}$ Torr.

$\alpha_D^{20}$ = +2.510 (1cm, Reinsubstanz)

CH-Bestimmung:

$C_{19}H_{25}BO_2$ (296.22) Ber. C 77.04 H 8.50

Gef. C 77.03 H 8.70

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.83-2.33 (m, 16H, mit s für $CH_3$ bei 0.93, 0.98 und 1.25), 4.77-5.33 (m, $=CH_2$), 4.87 (s, O-CH-), 5.67-6.47 (m, -CH=), 7.33-7.87 (m, Ø).

$^{11}$B-NMR ($CDCl_3$): δ = + 32.8 ppm.

IR(Film): 3050(m), 2995(s), 1650(m), 1500(m), 1450(m) $cm^{-1}$.

2.15 (-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-(O-Allylborandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-3-endo-phenylbornan (8f)

Völlig identische Versuchsbedingungen wie bei der Darstellung von 8g. Die physikalischen Daten von 8f:

Sdp.: 118° C/ ca. $1x10^{-3}$Torr

$\alpha_D^{20}$ = -5.984° (1cm, Reinsubstanz)

CH-Bestimmung:

$C_{19}H_{25}BO_2$ (296.22) Ber. C 77.04 H 8.50
Gef. C 77.01 H 8.60

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.5-2.1 (m, 15H, mit s für $CH_3$ bei 0.95, 1.10 und 1.25), 2.33-2.47 (m, CH-Brückenkopf), 4.73 (s, CH-O), 4.87-5.37 (m, $=CH_2$), 5.67-6.53 (m, -CH=), 7.33-8.00 (m, Ø).

$^{11}$B-NMR($CDCl_3$): δ = + 32.9 ppm

IR(Film): 3400(m), 2980(s), 1640(m) $cm^{-1}$.

$^{13}$C-NMR($CDCl_3$): δ = 11.06($CH_3$), 19-24 (B-$CH_2$-), 20.91 ($CH_3$), 22.75 ($CH_2$), 24.18 ($CH_3$), 31.74 ($CH_2$), 48.47 (qu.C), 48.97 (qu.C), 53.05 (-C-H), 90.90 (-C-H), 93.78 (qu.C), 114.82 ($=CH_2$), 126.02 (Ø), 127.41 (Ø), 128.32 (Ø), 133.67 (-CH=), 142.59 (Ø).

2.16 (-)(1R,2S,3S,4S)-2,3-(O-Methallylborandiyl)-2-exo, 3-exo-dioxy-3-endo-phenylbornan (14)

Völlig identische Versuchsbedingungen wie bei der Darstellung von 8g. Die Ausbeute von 14 betrug 92%. Die physikalischen Daten der Verbindung:

Sdp.: 128° C / ca. $1x10^{-3}$Torr

$[\alpha]_D^{20}$: -45.2° (13.6, $CCl_4$)

CH-Bestimmung:

$C_{20}H_{27}BO_2$ (310.24) Ber. C 77.42 H 8.77
Gef. C 77.36 H 9.00

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.67-1.83 (m, 18H, mit s für $CH_3$ bei 0.92, 1.05 und 1.18), 2.10-2.23 (m, CH-Brückenkopf), 4.37 (s, CH-O), 4.35-4.50 (m, $=CH_2$), 7.0-7.4 (m, Ø).

$^{13}$C-NMR ($CDCl_3$): δ = 11.07 ($CH_3$), 21.00 ($CH_3$), 22.74 (?), 24.19 (?), 21-24 ($B-CH_2-$), 31.77 ($CH_2$), 48.48 (qu.C), 48.96 (qu.C), 52.98 (-C-H), 90.95 (-C-H), 93.70 (qu.C), 110,10 ($=CH_2$), 126.01 (Ø), 127.37 (Ø), 128.27 (Ø), 142.39, 142.61 (Ø und $\rangle C=$).

$^{11}$B-NMR ($CDCl_3$): δ= + 35.5 ppm.

IR(Film): 3350(m), 2900(s), 1640(m), 1480(m), 1440(s), 1370(s), 1330(s), 1260(s), 1240(m), 1180(m), 1060(m), 1020(m), 880(m), 760(m), 700(m) $cm^{-1}$.

2.17 (-)(1R,2S,3R,4S)-3-endo-((4'S,5'S)-2'-Methylen-4'-methoxymethyl-5'-phenyl-2'-oxazolin)-2-exo,3-exo-bornandiol (12h)

Zuerst wurden 2 Lösungen präpariert:

Lösung 1: 35.0 g (0.208 mol) (-)(1R,2S,4S)-2-exo-Hydroxy-3-bornanon (21) wurden in 300 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) gelöst und bei -78° C mit 0.208 mol Buthyllithium versetzt. Auf 25° C auftauen lassen. Die Lösung ist trüb.

Lösung 2: 50 g (0.244 mol) (-)(4S,5S)-2-Methyl-4-methoxymethyl-5-phenyl-2-oxazolin [12] wurden in 1 ltr. Tetrahydrofuran gelöst und bei -78° C mit 0.256 mol Buthyllithium versetzt. Es wurde 30 Min. nachgerührt. Bei -78° C wurde nun Lösung 1 zu Lösung 2 getropft, 200 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) zugegeben (die Lösung wird klar). Die Reaktionslösung wurde auf 20° C erwärmt und bei dieser Temperatur 16 h gerührt. Vorsichtig wurden nun 400 ml Wasser zugetropft, die wäßrige Phase 3x mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten org. Phasen über $Na_2SO_4$ getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Zurück blieben 88 g gelbliches Öl. Dieses wurde in 100 ml Petrolether (60-70°C) gelöst (aufkochen lassen). Bei -15° C fielen nach 12 h 35 g weiße Kristalle aus. Die Mutterlauge wurde eingeengt, in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und an 400 g Kieselgel mit $CH_2Cl_2$ chromatographiert. So wurden insgesamt 62 g (80%) 12h mit folgenden

physikalischen Daten erhalten:

Schmp.: 89° C

$[\alpha]_D^{20}$: -41.1° (12.4, $CHCl_3$)

CHN-Bestimmung:

$C_{22}H_{31}NO_4$ (373,50) Ber. C 70.75 H 8.37 N 3.75

Gef. C 71.00 H 8.57 N 3.80

$^1$H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.73-2.17 (m, 14H mit s für $CH_3$ bei 0.92, 1.02 und 1.35), 2.88 (s, $-CH_2-$), 3.17-4.00 (m, 4H), 3.30 (s, $OCH_3$), 4.17-4.67 (m, CH-N), 4.67-5.07 (m, OH), 5.67 (d, 7Hz, Ø-CH-), 7.67-8.00 (m, Ø).

$^{13}$C-NMR($CDCl_3$): δ = 11.28 ($CH_3$), 22.05 ($CH_2$), 22.35 ($CH_3$), 33.91 ($CH_2$), 37.49 ($CH_2$), 48.71 (qu.C), (49.68 (qu.C), 54.82 (CH), 59.17 ($CH_3$), 73.94 (N-C-C-OMe), 77.87 (qu.C), 83.08 (CH), 85.47 (CH), 125.38 (Ø), 128.17 (Ø), 128.70 (Ø), 140.35 (Ø), 167.38 (C=N).

IR($CCl_4$-Lösung): 3550, 3440 (m, OH) $cm^{-1}$.

2.18 (-)(1R,2S,3R,4S)-2,3-(O-Allylborandiyl)-3-endo-((4'S,5'S)-4'-methoxymethyl-2'-methylen-5'-phenyl-2'-oxazolin)-2-exo, 3-exo-dioxy-bornan (8h)

2.5 g (6.7 mmol) (-)(1R,2S,3R,4S)-3-endo-((4'S,5'S)-4'-methoxymethyl-2'-methylen-5'-phenyl-2'-oxazolin)-2-exo, 3-exo-bornandiol (12h) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran (wasserfrei) gelöst und bei 20° C mit 0.89 g (6.7 mmol) Triallylboran (13) versetzt. Nun wurde noch 1 h unter Rückfluß nachgerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das lindgrüne zähe Öl in 5 ml Methylenchlorid (wasserfrei) aufgenommen und an 250 g Kieselgel chromatographiert. Eluiert wurde mit Methylenchlorid. Wir erhielten 1.8 g (63%) 8h als helles Öl mit folgenden physikalischen Daten:

$[\alpha]_D^{20}$: -15.9° (11.0, $CDCl_3$)

CHN-Bestimmung:

$C_{25}H_{34}BNO_4$ (423.36) Ber. C 70.93 H 8.10 N 3.31
Gef. C 70.71 H 8.42 N 3.11

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.5-2.2 (m, 16H mit s für $CH_3$ bei 0.90, 1.03, 1.20), 2.9 (mc, AB, $-CH_2-C=N$), 3.2-3.8 (m, 2H), 3.5 (s, Me), 3.9 (s, OCH), 4.0-4.4 (m, NCH), 4.6-6.4 (m, 3H), 5.4(d, J = 7Hz, OCH), 7.4 (s, Ph).

$^{11}$B-NMR($CDCl_3$): δ = + 32.6 ppm.

IR($CCl_4$): 2930, 1655, 1450, 1365, 1320 $cm^{-1}$.

2.19 2-Chlor-2-methyl-propanal (64)

Die Darstellung erfolgte entsprechend einer Vorschrift von C.L.Stevens und B.T. Gillis [39].

2.20 2-Chlor-butanal (65)

Die Darstellung erfolgte entsprechend einer Vorschrift von C.L.Stevens und B.T. Gillis [39].
Destillationsbedingungen: 140° C Badtemperatur, 104° Überlauf. Der dabei gewonnene und nicht ganz reine Aldehyd wurde für die asymmetrische Synthese verwendet.

## 3. Darstellung der optisch aktiven Alkohole durch Umsetzung der verschiedensten Aldehyde mit optisch aktiven Bor-Allyl- bzw. Bor-Methallyl-Verbindungen

### 3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine X molare Lösung einer optisch aktiven Bor-Allyl-Verbindung wurde bei einer definierten Temperatur mit äquimolaren Mengen eines Aldehydes tropfenweise unter kräftigem Rühren versetzt. Nach 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur wurde das Kältebad entfernt. Die Lösung blieb nun ca. 12 h bei 20° C stehen, bevor 2 äquivalente Triethanolamin zugegeben wurden. Der Reaktionsbrei wurde 2 h bei 20° C verrührt und das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Der zurückgebliebene Schleim wurde je nach Alkohol wie folgt aufgetrennt:

a) Bei ca. $10^{-2}$Torr wurde der Alkohol und etwas Lösungsmittel in eine Kühlfalle einkondensiert. Das Kondensat wurde nun präparativ gaschromatographisch aufgetrennt.

b) Der Schleim wurde in etwas Methylenchlorid gelöst und an neutralem Kieselgel chromatographiert. Eluiert wurde mit Methylenchlorid. Dabei wurde zuerst der Alkohol und dann das optisch aktive Glykol bzw. der optisch aktive α-Amino-Alkohol gewonnen.

Die genauen Versuchsbedingungen sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt. Alle Alkohole wurden am analytischen Gaschromatographen auf ihre Reinheit hin untersucht und waren>99 % gaschromatographisch rein.

| Alkohol | §§a | LM [$m_1$] | Temp. [°C] | Aufarb. / S.T. [°C] | | Ausb. [ %] | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 7.0 g | 5 E | 25 | b | — | 91 | + 4.73(8.04,B) |
| | 7.0 g | 5 E | 25 | a | 80°C | 93 | 0.0(6.25,E) |
| | §§b | | | | | | |
| | 3.6 g | - | 0 | b | — | 82 | 0.0(7.50,B) |
| | 3.6 g | 7 E | 0 | b | — | 78 | 0.0(8.30,B) |
| | 3.6 g | 7 H | 0 | b | — | 80 | - 1.15(7.80,B) |
| | 5.5 g | 7 E | 0 | a | 80°C | | 0.0(10.2,E) |
| | 5.5 g | 7 H | 0 | a | 80°C | | 0.0(9.8,E) |
| | 5.5 g | - | 0 | a | 80°C | 89 | 0.0(9.80,E) |
| | §§c | | | | | | |
| | 4.4 g | 9 E | -70 | b | — | 85 | +2.54(7.88,B) |
| | 4.4 g | 9 E | -70 | a | 80°C | 81 | 0.0(7.25,E) |

B = Benzol, E = Ether, H = n-Hexan

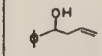
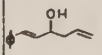
| Alkohol | §d | LM [ml] | Temp. [°C] | Aufarb. | S.T. [°C] | Ausb. [%] | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5.5 g | 25E | 0 | b | — | 88 | -1.75(8.00,B) |
| | 5.5 g | 25E | 0 | a | 80°C | 90 | -0.57(8.84,E) |
| | §e | | | | | | |
| | 4.7 g | 22T | 0 | b | — | 89 | +4.08(8.0,B) |
| | 6.5 g | 30T | 0 | a | 80°C | 91 | +0.80(7.5,E) |
| | §g | | | | | | |
| | 5.5 g | 10E | -70 | b | — | 90 | +2.70(7.41,B) |
| | 5.5 g | 10H | -40 | b | — | 91 | +4.10(6.87,B) |
| | 5.5 g | 10E | -70 | a | 80°C | 88 | +2.68(10.1,E) |
| | 5.5 g | 10H | -40 | a | 80°C | 92 | +4.01(9.98,E) |
| | 3.0 g | 10C | -40 | a | 80°C | 85 | +3.26(5.32,E) |
| | 3.0 g | 10C* | -40 | a | 80°C | 65 | +1.67(4.78,E) |

*) Hier wurde der Aldehyd in 5 ml $CCl_4$ gelöst und mit 0.1 äquivalenten $TiCl_4$ versetzt. Diese Lösung wurde dann langsam zugetropft.

B = Benzol, E = Ether, H = n-Hexan,

T = Tetrahydrofuran

**8f** $\alpha_D^{20} = -4.655$ (1cm, neat)

| Alkohol | 8f | LM [ml] | Temp. [°C] | Aufarb. S.T. [°C] | | Ausb. [%] | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | 5.0g | 10H | -40 | b | — | 90 | -17.48(7.38,B) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 95°C | 86 | +10.40(8.56,E) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 84 | -0.58(8.61,E) |
|  | 5.0g | 10H | -40 | b | — | 81 | +3.60(10.08,E) |
| | 7.0g | 10H | -40 | a | 90°C | 92 | -6.35(9.13,E) |
| | 6.0g | 10H | -40 | a | 110°C | 91 | +4.74(10.76,B) |
| | 6.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 93 | +10.37(10.22,B) |
| | 6.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 88 | -2.62(11.82,B) |
| | 6.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 85 | -5.32(10.90,B) |
| | 5.0g | 10H | -40 | b | — | 83 | -22.16(9.43,Me) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 105° | 70 | —— |

*) siehe 3.2 im experiment. Teil

B = Benzol, E = Ether, H = n-Hexan,

Me = Methanol

## 8f $\alpha_D^{20}$ = -5.984° (1cm, neat)

| Alkohol | 8f | LM [ml] | Temp. [°C] | Aufarb. S.T. [°C] | Ausb. [%] | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4.0g | 30P | -90 | a* 80°C | 82 | -9.04(9.40,E) |
| | 4.0g | 80P | -110 | a* 80°C | 80 | -9.00(7.00,E) |
| | 4.0g | 80P | -180 ** | a* 80°C | 70 | -8.76(9.47,E) |
| | 4.0g | 80P | -110 | a* 90°C | 76 | +4.84(10.95,B) |
| | 4.0g | 80P | -78 | a* 90°C | 84 | +4.77(10.68,B) |
| | 4.0g | 80P | -78 | a* 80°C | 79 | -2.49(11.66,B) |

*) Abwandlung zur allgemeinen Arbeitsvorschrift:
Nach Zugabe des Lösungsmittels bei der angegebenen Temperatur wurde die Lösung innerhalb von 12 Stunden auf 20° C erwärmt. Dabei entwich Propan. Das zurückgebliebene klare Öl wurde nun mit 2 äquivalenten Triethanolamin versetzt und entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift nach Methode a aufgearbeitet.

**) Hier wurde der Aldehyd in fester Form zugegeben.

P = Propan

| Alkohol | 8f | LM (ml) | Temp. (°C) | Aufarb. S.T.(°C) | Ausb. (%) | $(\alpha)_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4.0g | 10 H | -73 | a 80°C | 82 | -7.80(9.23,E) |
| | 4.0g | 10 H | -40 | a 80°C | 79 | -7.22(9.28,E) |
| | 4.0g | 10 H | -1 | a 80°C | 85 | -7.14(9.11,E) |
| | 4.0g | 10 H | 30 | a 80°C | 82 | -6.52(9.17,E) |
| | 4.0g | 10 H | 69 | a 80°C | 50 | -5.72(9.26,E) |
| | 4.0g | — | 0 | a 80°C | 76 | -6.78(9.00,E) |
| | 4.0g | 10 H | -40 | a 80°C | 86 | -2.54(11.8,B) |

| Alkohol | 8h | LM [ml] | Temp. [°C] | Aufarb. S.T. | [°C] | Ausb. [%] | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 9.0g | 10H | -40 | b | — | 76 | -22.40(8.12,B) |
| | 9.0g | 10H | -40 | a | 80°C | 82 | - 3.15(8.93,E) |
| | 9.0g | 10H | -40 | a | 90°C | 85 | + 2.65(10.25,B) |
| | 9.0g | 10H | -40 | a | 95°C | 87 | - 1.68(12.95,B) |

| Alkohol | 14 | LM [ml] | Temp. [°C] | Aufarb. S.T. | [°C] | Ausb. [%] | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5.0g | 10H | -40 | b | — | 83 | -19.70(9.90,E) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 90°C | 82 | -5.15(8.35,E) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 85 | +5.13(3.51,E) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 84 | +23.08(2.60,E) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 87 | -1.40(8.46,E) |
| | 5.0g | 10H | -40 | a | 100°C | 92 | -3.10(8.39,E) |

3.2 Trennung der diastereomeren Alkohole 5-Chlor-4-hydroxy-hepten-(1) (A, B)

Die Trennung erfolgte präparativ gaschromatographisch mit folgender Säule: 5 % Carbowax 20 M auf Chromosorb G AW-DMCS, 60-80 Mesh, 350 cm, He, Säulentemperatur 105° C. Das Diastereomerenverhältnis wurde am analytischen Gaschromatographen (Ucon LB 550X, 150'x0.01", 150° C, 50 psi, Trägergas He) bestimmt mit A:B = 39.5:60.5 bei der asymmetrischen Synthese mit 8f und mit A:B = 36.8:63.2 bei der Synthese mit Triallylboran (13).

## 4. Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse der synthetisierten Alkohole

### 4.1. Mit Hilfe des optisch aktiven Fluor-Reagenzes α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-acetylchlorid (24)

#### 4.1.1. α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-acetylchlorid (24)

1.16 g (5.55 mmol) Phosphorpentachlorid wurden in 4 ml Chloroform (wasserfrei) suspendiert und bei 25° C tropfenweise und unter Rühren mit einer Lösung von 1.30 g (5.55 mmol) (+)-α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-essigsäure (26) in 2 ml Chloroform versetzt. Die Reaktion ist nach 5 Minuten beendet. Das Methylenchlorid wurde bei ca. 750 Torr abdestilliert und der Rückstand präparativ gaschromatographisch aufgetrennt (siehe 1, Temp.: Säule 140°C, Injector 190°C, Einspritzmenge: 80 µl). Dabei wurden 1.2 g (90%) (24) erhalten.

$[\alpha]_D^{20}$: + 129.3° (5.00, $CCl_4$); Lit.[26]: $[\alpha]_D^{24}$ 129.0 (5.17, $CCl_4$).

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 3.8 (qu, 2Hz, $OCH_3$), 7.6 (s, Ø).

#### 4.1.2. Darstellung der optisch aktiven Fluor-Ester

Variante 1 : 0.35 mmol Alkohol, 0.43 mmol α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-acetylchlorid (24) und 0.5 ml Pyridin wurden miteinander vermischt und 60 Min. unter Stickstoff bei 25° C stehen gelassen. Nach Zugabe von 1 ml Wasser und 20 ml Ether wurde die Etherlösung schnell 2 x mit je 2 ml 2N-Salzsäure, 2 x mit je 2 ml

5%iger Natriumcarbonat-Lösung und 2 x mit je 2 ml Wasser gewaschen. Nun wurde die Ether-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Zurück blieb ein leicht gelbliches Öl, das ohne vorherige Reinigung $^{19}$F-NMR-spektroskopisch vermessen wurde.

Variante 2: 0.20 mmol Alkohol, 0.24 mmol α-Methoxy-α-trifluormethyl-phenyl-acetylchlorid (24)
7 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff und 6 Tropen Pyridin wurden miteinander vermischt und unter Stickstoff 12 h bei 25° C stehen gelassen. Nun wurde 1 ml Wasser zugegeben, die Lösung in 20 ml Ether aufgenommen und die Ether-Lösung 1 x mit 1 ml 1N-Salzsäure, 1 x mit 1 ml ges. Natriumcarbonat-Lösung und 2 x mit je 1 ml Wasser gewaschen. Danach wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und der ölige Rückstand in Deuterochloroform aufgenommen.

4.2. Mit Hilfe des optisch aktiven Verschiebungsreagenzes Tris-3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-α-camphorato-europium(EuTFC)$_3$

In eine Lösung von 14.3 mg 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-hexen-(1) und 897 mg Deuterochloroform wurden 48 mg Eu(TFC)$_3$ gegeben. Es waren 2(CH$_3$)$_3$C-Gruppen mit einer chemischen Verschiebungsdifferenz von 3 Hz zu erkennen. Durch Auswertung der $^1$H-NMR-Integrale und Auswiegen der entsprechenden Signale wurde auf den Enantiomerenüberschuß geschlossen.

4.3 Mit Hilfe des optisch aktiven N-Naphthalin-2-sulfonyl-L-phenyl-alanylchlorid (25)

4.3.1 Darstellung von N-Naphthalin-2-sulfonyl-L-phenylalanin

Sie erfolgte nach K.-J. Geueke [40] völlig analog der Darstellung des entsprechenden Tosyl-Derivats [41]. Schmp. 146° C.

4.3.2 Darstellung von N-Naphthalin-2-sulfonyl-L-phenyl-alanylchlorid (25) [40]

3.0 g (8.4 mmol) N-Naphthalin-2-sulfonyl-L-phenylalanin, 30 ml Toluol und 1.76 g (8.4 mmol) Phosphorpentachlorid wurden 2 Stunden bei 80° C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde sowohl das Lösungsmittel als auch das Phosphoroxychlorid abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

4.3.3 Umsetzung von 25 mit R-(-)-Penten-(1)-ol-(4)

Sie erfolgte völlig analog zur Vorschrift unter 5.1.2. Das Diastereomerenverhältnis von 93:7 konnte $^1$H-NMR-spektroskopisch sauber bestimmt werden (2 getrennte Methyldubletts).

## 5. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der synthetisierten Alkohole

### 5.1. Hexen-(1)-ol-(4) (28)

#### 5.1.1. Hydrierung von 28

200 mg (1.99 mmol) (+)-28 (Benzol) wurden in 1 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur und Normaldruck nach Zugabe einer Spatelspitze Pt/C-Katalysator hydriert. Nach der berechneten Wasserstoffaufnahme wurde der Katalysator abfiltriert und die Reaktionslösung präparativ gaschromatographisch aufgetrennt. (Säulentemperatur: 100°C). Der gewonnene Alkohol 29 hatte folgende physikalische Daten (siehe auch Punkt 7):

$\alpha$ = -0.01° (1cm, $CDCl_3$, Ether)

#### 5.1.2. Acylierung von Hexanol-(3) (29)

100 mg (0.98 mmol) (-)-29 ($CDCl_3$, Ether) und 168 mg (2.14 mmol) Acetylchlorid wurden mit 1.7 ml Pyridin bei Raumtemperatur versetzt. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung, die noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nun wurden 3 ml Wasser zugegeben, mit 30 ml Ether ausgeschüttelt, 4x mit je 5 ml 2N-Salzsäure, 2 x mit je 5 ml 5%iger Natriumcarbonat-Lösung und 2 x mit je 5 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ether am Rotavapor abgezogen. Zurück blieben 100 mg hellgelbes Öl, das präparativ gaschromatographisch gereinigt wurde (siehe 1, Säulentemperatur= 100° C). Die physikalischen

Daten von 30 (siehe auch Punkt 7):

$\alpha$ = + 0.015 (EtOH)

5.1.3. Acylierung von Hexen-(1)-ol-(4) (28)

Die Reaktion erfolgte analog der Acylierungsvorschrift unter 5.1.2. Aus (+)-28 (Benzol) entstand (+)-4-Acetoxy-hexen-(1) (31), das nicht gaschromatographisch auf seine Reinheit geprüft wurde. Die physikalischen Daten von (+)-31 (MeOH):

$[\alpha]_D^{20}$ : + 27.55° (9.8, MeOH)

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 0.6-1.8(m,5H), 1.9(s, $CH_3$), 2.3 (t, 6Hz, $-CH_2-C=$), 4.5-5.2(m, $=CH_2$, OCH), 5.3-6.1 (m,-CH=).

5.1.4. Ozonolyse von 4-Acetoxy-hexen-(1) (31)

300 mg (2.10 mmol) (+)-31 (MeOH) wurden in 2 ml absol. Methanol aufgenommen und bei -70° C so lange mit Ozon versetzt, bis die Lösung bläulich wurde. Bei -70° C wurde nun eine Lösung aus 4 ml Perhydrol und 4 ml 90%iger Ameisensäure zugegeben, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 40 Min. unter Rückfluß gehalten. Bei Normaldruck wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen, 4 x mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet

und am Rotavapor eingeengt. Wir erhielten 250 mg der klaren und "$^1$H-NMR-sauberen" Carbonsäure 32 mit folgenden physikalischen Daten:

$[\alpha]_D^{20}$ : + 2.03° (12.3, $CHCl_3$).

$^1$H-NMR($CCl_4$): δ = 0.7-2.1 (m, 5H), 2.0 (s, $CH_3$), 2.4-2.7 (m, $CH_2$-C=O), 4.8-5.4 (m, OCH), 8.0 (s, OH).

5.1.5. Chlorierung von 3-Acetoxy-valeriansäure (32)

200 mg (1.25 mmol) (+)-32 (MeOH) wurden in 5 ml Chloroform aufgenommen und bei Raumtemperatur mit 260 mg (1.25 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Nach 30 Min. wurde das Chloroform bei Normaldruck, das Phosphoroxychlorid bei ca. 12 Torr abdestilliert. Zurück blieben 182 mg 3-Acetoxy-valeriansäurechlorid (33) mit folgenden physikalischen Daten:

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.7-1.2 (m, $CH_3$), 1.3-2.0 (m, $CH_2$-C-O), 2.1 (s, $CH_3$-C=O), 3.0-3.2 (m, $CH_2$-C=O), 4.8-5.5 (m, OCH).

5.1.6. Veresterung von 3-Acetoxy-valeriansäurechlorid (33)

150 mg (0.84 mmol) 33, 54 mg (1.68 mmol) Methanol und 1 ml Pyridin wurden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur 30 Min. nachgerührt. Nun wurden 3 ml Wasser zugegeben, mit

30 ml Ether ausgeschüttelt, 4 x mit je 5 ml 2N-Salzsäure, 2x mit je 5 ml 5%iger Natriumcarbonat-Lösung und 2 x mit je 5 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ether am Rotavapor abgezogen. Zurück blieben 130 mg 3-Acetoxy-valeriansäure-methylester (34) mit nach präparativ-gaschromatographischer Reinigung (Säulentemperatur: 110° C) folgenden physikalischen Daten (siehe auch Punkt 7):

$\alpha$ = + 0.043° ($CDCl_3$).

5.2. Hepten-(1)-ol-(4) (35)

5.2.1. Acylierung von 35

Die Acylierung erfolgte völlig analog der Acylierungsvorschrift unter 5.1.2. Aus (+)-35 (Benzol) entstand (+)-4-Acetoxy-hepten-(1) (36)($CCl_4$), das nicht gaschromatographisch auf seine Reinheit überprüft wurde. Die physikalischen Daten von (+)-36 ($CCl_4$):

$[\alpha]_D^{20}$: + 39.1 ° (6.22, $CCl_4$).

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 0.7-1.7 (m, 7H), 1.97 (s, $CH_3$), 2.3 (t, 6.5Hz, $CH_2$), 4.7-5.3 (m, 3H), 5.5-6.3 (m, -CH=).

5.2.2. Ozonolyse von 4-Acetoxy-hepten-(1) (36)

Die Ozonolyse erfolgte völlig analog der Ozonolyse-Vorschrift unter 5.1.4. Aus (+)-36 ($CCl_4$) entstand (+)-3-Acetoxy-capronsäure (37)($CCl_4$), die

"$^1$H-NMR-sauber" war und weiter nicht auf ihre Reinheit hin überprüft wurde. Ihre physikalischen Daten:

$[\alpha]_D^{20}$: + 4.15° (1.93, $CCl_4$)

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 0.7-1.9 (m, 7H, 2.0 (s, $CH_3$), 2.6 (d, 7Hz, $CH_2$), 5.2 (p, 7Hz, OCH), 8.5 (s, OH).

5.2.3. Chlorierung von 3-Acetoxy-capronsäure (37)

Die Chlorierung erfolgte völlig analog zur Chlorierungsvorschrift unter 5.1.5. Aus (+)-37 ($CCl_4$) entstand das 3-Acetoxy-capronsäurechlorid (38), das "$^1$H-NMR-sauber" anfiel.

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 0.7-1.8 (m, 7H), 2.0 (s, $CH_3$), 3.1 (d, 6Hz,$CH_2$), 5.2 (p, 6Hz, OCH).

5.2.4. Veresterung von 3-Acetoxy-capronsäurechlorid (38)

Die Veresterung erfolgte völlig analog zur Veresterungsvorschrift unter 5.1.6. Aus dem unter 5.2.3 erhaltenen Säurechlorid 38 entstand (+)-3-Acetoxy-capronsäuremethylester (39)($CDCl_3$) mit nach gaschromatographischer Reinigung (siehe 1, Säulentemperatur 120° C) folgenden physikalischen Daten (siehe auch Punkt 7):

$[\alpha]_D^{20}$ : + 9.2° (1.41, $CDCl_3$).

5.3. 4-Hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (40)

5.3.1. Hydrierung von 40

Die Hydrierung erfolgte völlig analog zu 5.1.1. Aus (-)-40 (Benzol) entstand (-)-3-Hydroxy-2-methyl-hexan (41)(EtOH, Ether). Die physikalischen Daten von (-)-41 (EtOH,Ether) (siehe auch Punkt 7):

$\alpha$ = -0.021 (EtOH).

5.3.2. Die Acylierung von 3-Hydroxy-2-methyl-hexan (41)

Die Acylierung erfolgte analog zu 5.1.2. Aus (-)-41 (EtOH, Ether) entstand (-)-3-Acetoxy-2-methyl-hexan (56) ($CDCl_3$). Die Säulentemperatur bei der gaschromatographischen Reinigung (siehe 1) betrug 85° C.

(Die physikalischen Daten: siehe Punkt 7.)

5.4. 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-hexen-(1) (42)

5.4.1. Hydrierung von 42

Die Hydrierung erfolge völlig analog zu 5.1.1. Aus (-)-42 (Benzol) entstand (-)-3-Hydroxy-2,2-dimethyl-hexan (43) ($CDCl_3$, MeOH, neat). Die physikalischen Daten von (-)-43 (Ether) (siehe auch Punkt 7):

$\alpha$ = -0.030 (Ether).

5.5. 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44)

5.5.1. Hydrierung von 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44)

Die Hydrierung erfolgte völlig analog zu 5.1.1. Aus (-)-44 (Benzol) entstand (-)-1-Hydroxy-1-phenyl-butan (45)($CS_2$). Die Säulentemperatur bei der gaschromatographischen Reinigung (siehe 1) betrug 120° C. (-)-45 ($CS_2$) hatte folgende physikalischen Daten (siehe auch Punkt 7):

$\alpha = -0.060$ ($CS_2$).

5.6. 5-Chlor-4-hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (46)

5.6.1. Dechlorierung von 46

150 mg (1.01 mmol) (-)-46 ($CH_2Cl_2$) wurden bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge Tributylzinnhydrid versetzt und nachfolgend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei 12 Torr wurde nun der Alkohol in eine Kühlfalle gezogen und präparativ gaschromatographisch (Säulentemperatur: 90°C, siehe 1) gereinigt. Es wurden 50 mg (-)-4-Hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (40)(EtOH) isoliert.

5.7. 4-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1) (48)

5.7.1. Hydrierung von 48

Die Hydrierung erfolgte völlig analog zu 5.1.1. Aus (+)-48 (Ether) entstand (-)-4-Hydroxy-2-methyl-hexan (49)(neat, $CDCl_3$). (-)-49 ($CDCl_3$) hatte folgende physikalische Daten (siehe auch Punkt 7):

$\alpha = -0.020$ ($CDCl_3$).

5.8. 4-Hydroxy-2-methyl-hepten-(1) (50)

5.8.1. Hydrierung von 50

Die Hydrierung erfolgte völlig analog zu 5.1.1. Aus (+)-50 (Ether) entstand (-)-4-Hydroxy-2-mehtyl-heptan (51)($CDCl_3$, neat). (-)-51 ($CDCl_3$) hatte folgende physikalische Daten (siehe auch Punkt 7):

$\alpha = -0.022$ ($CDCl_3$).

5.9. 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-hexen-(1) (52)

5.9.1. Die Acylierung von 52

Die Acylierung erfolgte analog zu 5.1.2.; es wurde lediglich auf die gaschromatographische Reinigung von 4-Acetoxy-2,5-dimethyl-hexen-(1) (53)verzichtet.

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 0.9 (d, 6Hz, $2CH_3$), 1.8 (s, $CH_3$), 2.0 (s, $CH_3$), 1.4-2.0 (m, 1H), 2.2 (d, 6Hz, $CH_2$), 4.7-5.2 (m, $=CH_2$, OCH).

5.9.2. Die Ozonolyse von 53

Die Ozonolyse erfolgte analog zu 5.1.4. - es wurde lediglich auf das Perhydrol verzichtet. Das entstandene 3-Acetoxy-2-methyl-hexanon-(5) (54) wurde $^1$H-NMR-spektroskopisch vermessen:

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 0.9 (d, 6Hz, $2CH_3$), 1.3-2.0 (m, 1H), 2.0 (s, $CH_3$), 2.1 (s, $CH_3$), 2.6 (d, 6Hz, $CH_2$), 4.8-5.2 (m, OCH).

5.9.3. Thioketalisierung von 54

250 mg (1.45 mmol) (54) wurden in 3 ml Methanol aufgenommen und nachfolgend mit 230 mg (2.4 mmol) Ethandithiol und 200 µl Bortrifluorid-diethyletherat bei Raumtemperatur versetzt. Die Lösung wurde 1 Stunde bei 30° C gerührt. Nun wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und an 30 g Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. So wurden 113 mg 3-Acetoxy-5-ethylenthioacetal-2-methyl-hexan (55) isoliert.

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.93 (d, J=7Hz, $CH_3$), 0.97 (d, J=7Hz, $CH_3$), 1.7 (s, $CH_3$), 2.0-2.3 (m, $CH_2$), 2.4-3.0 (m, 4H), 3.3 (s, $CH_3$).

5.9.4. Reduktion von 55

100 mg (0.40 mmol) (55) wurden in 2 ml Dioxan gelöst, mit einer kleinen Spatelspritze Raney-Nickel versetzt und 6 h bei 90° C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde präparativ gaschromatographisch aufgetrennt (Säulentemperatur: 85° C, siehe 1). Es wurden 30 mg 3-Acetoxy-2-methyl-hexan (56) isoliert.

$\alpha$ = -0.095° ($CDCl_3$). (Weitere physikalische Daten: siehe Punkt 7)

5.10. 4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-hexen-(1) (57)

5.10.1. Hydrierung von 57

Die Hydrierung erfolgte analog zu 5.1.1. Aus (-)-57 (Ether) entstand (-)-3-Hydroxy-2,2,5-trimethyl-hexan (58) ($CDCl_3$). Die physikalischen Daten (siehe auch Punkt 7):

$[\alpha]_D^{20}$: -34.69° (6.4, $CDCl_3$).

5.11. 1-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-buten-(3) (59)

5.11.1. Hydrierung von 59

Die Hydrierung erfolgte analog zu 5.1.1. Aus (-)-59 (Ether) entstand (-)-1-Hydroxy-3-mehtyl-1-phenyl-butan (60)(Benzol). Die Reinigung von 60 erfolgte gaschromatographisch (siehe 1, Säulentemperatur: 110°C).

$\alpha$ = -0.032 (Benzol) (Weitere physikalische Daten siehe Punkt 7.)

5.12. 3-Hydroxy-1-phenyl-hexadien - (1,5) (62)

5.12.1. Hydrierung von 62

Die Hydrierung erfolgte analog zu 5.1.1. Aus (+)-62 (Ether) entstand (+)-3-Hydroxy-1-phenyl-hexan (63)($CS_2$). Die Säulentemperatur bei der präparativen Gaschromatographie betrug 160° C (siehe auch 1).

$\alpha$ = + 0.121 ($CS_2$) (Weitere physikalische Daten: siehe Punkt 7.)

6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der racemischen Allyl- und Methallyl-Alkohole durch Umsetzung der verschiedensten Aldehyde mit Triallylboran (13) und Trimethallylboran (22)

Sie erfolgte entsprechend einer Vorschrift von B.M. Mikhailov und Yu. Bubnov [42] durch Umsetzung äquimolarer Mengen Triallylboran (13) bzw. Trimethallylboran (22) und Aldehyd bei Raumtemperatur in wenig Ether und nachfolgender Spaltung der Borate mit Triethanolamin bei Raumtemperatur. Die Reaktion ist exotherm. Die Reinigung der Alkohole erfolgte präparativ gas- bzw. säulenchromatographisch. Die Trennbedingungen waren identisch denen der optisch aktiven Verbindungen (siehe Punkt 3).

## 7. Identifizierung der Allylalkohole, der Methallylalkohole und der zu Ihrer absoluten Konfigurationsbestimmung notwendigen Derivate

### 7.1. Penten-(1)-ol-(4) (27)

CH-Bestimmung:

$C_5H_{10}O$(86.14) Ber. C 69.72 H 11.70

Gef. C 69.63 H 11.56

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 1.2 (d, J=6Hz, $CH_3$), 2.0-2.4 (m, $-CH_2-$, OH), 3.7 (mc, OCH), 4.8-5.3(m, $=CH_2$), 5.4-6.2 (m, -CH=).

IR(Film): 3400(s), 3100(m), 3000(s), 2950(s), 1650(m), 910(s) $cm^{-1}$.

### 7.2. Hexen-(1)-ol-(4) (28) [44b,45]

CH-Bestimmung:

$C_6H_{12}O$(100.16) Ber. C 71.95 H 12.07

Gef. C 71.43 H 12.20

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.7-1.1 (m, $CH_3$), 1.2-1.7 (m, OH, $CH_2$), 2.0-2.4 (m, $CH_2$), 3.3-3.8 (m, OCH), 4.9-5.3 (m, $=CH_2$), 5.5-6.3(m, CH=).

IR(Film): 3380(s), 3090, 2970(s), 2930(s), 2870(m), 1640(m), 900(s) $cm^{-1}$.

7.3. Hepten-(1)-ol-(4) (35) [46]

CH-Bestimmung:

$C_7H_{14}O$(114.19) Ber. C 73.63 H 12.36
Gef. C 73.76 H 12.40

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ= 0.5-1.9 (m, 8H), 2.0-2.4 (m, $CH_2$), 3.4-4.0 (m, OCH), 5.0-5.5 (m, $=CH_2$), 5.6-6.4 (m, -CH=).

IR(Film): 3400(s), 3100(m), 3000(s), 2980(s), 2960(s), 2900(s), 1650(m), 900(m), 915(m) $cm^{-1}$.

7.4. 4-Hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (40) [44b]

CH-Bestimmung:

$C_7H_{14}O$(114.19): Ber. C 73.63 H 12.36
Gef. C 73.71 H 12.59

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.7 (d, J=7Hz, $2CH_3$), 1.2-2.4 (m, OH, CH, $CH_2$), 3.2-3.8 (m, OCH), 4.9-5.5 (m, $=CH_2$), 5.6-6.5 (m, -CH=).

IR(Film): 3440(s), 3120(m), 1650(m), 990(s), 910(s) $cm^{-1}$.

7.5. 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-hexen-(1) (42) [47]

CH-Bestimmung:

$C_8H_{16}O$(128.22) Ber. C 74.94 H 12.58
Gef. C 75.05 H 12.66

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.9 (s, 9H), 1.7-2.4(m, OH, $CH_2$), 3.2 (mc, OCH), 4.8-5.2(m, $=CH_2$), 5.4-6.2 (m, -CH=).

IR(Film): 3440(s), 3100(m), 3080(s), 1650(m), 1060(m), 1000(m), 980(m), 900(m) $cm^{-1}$.

7.6. 4-Hydroxy-4-phenyl-buten-(1) (44) [44c]

CH-Bestimmung:

$C_{10}H_{12}O$ (148.21) Ber. C 81.04 H 8.16
Gef. C 81.48 H 8.48

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 2.1 (d, J=4Hz, OH), 2.3-2.6 (m, $CH_2$), 4.6-5.0 (m, OCH), 5.0-5.5 (m, $=CH_2$), 5.5-6.4 (m, -CH=), 7.5 (s, Ø).

IR(Film): 3400(s), 3080(s), 3040(s), 1650(s), 1600(m), 1500(m) $cm^{-1}$.

7.7 5-Chlor-4-hydroxy-5-methyl-hexen-(1) (46)

CH-Bestimmung:

$C_7H_{13}ClO$(148.63) Ber. C 56.57 H 8.82
Gef. C 56.70 H 8.84

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 3.3(2 s mit Δδ=2Hz, $2CH_3$), 1.9-3.8 (m, OH, $CH_2$), 3.6 (mc, OCH), 5.0-5.4 (m, $=CH_2$), 5.6-6.4 (m, -CH=).

IR(Film): 3480(s), 3100(m), 3000(s), 1650(m) 1400(m), 1370(m) $cm^{-1}$.

7.8. 5-Chlor-4-hydroxy-hepten-(1) (A,B)

CH-Bestimmung (A + B):

$C_7H_{13}ClO$ (148.63) Ber. C 56.57 H 8.82

Gef. C 56.51 H 8.82

$^1$H-NMR($CDCl_3$): (siehe Lit. [48])

$^{13}$C-NMR($CDCl_3$): Diast. B: δ = 11.00, 26.08, 37.32, 68.85, 73.39, 118.21, 133.99 ppm.

Diast. A: δ = 11.00, 27.79, 38.84, 69.20, 72.76, 117.91, 133.76 ppm.

IR(Film): 3460(s), 3000(s), 2980(s), 2900(s), 1650(m), 940(m) $cm^{-1}$.

7.9. 3-Hydroxy-hexadien-(1,5) (61) [44d]

CH-Bestimmung:

$C_6H_{10}O$ (98.14) Ber. C 73.43 H 10.27

Gef. C 73.42 H 10.32

$^1$H-NMR($CCl_4$): δ = 1.7 (s, OH), 2.0-2.3 (m, $-CH_2-$), 3.7-4.2 (m, OCH), 4.7-6.1 (m, 6H).

IR(Film): 3400(s), 3100(s), 3000(s), 1850(m), 1650(s) 1430(s) $cm^{-1}$.

7.10. 4-Hydroxy-heptadien-(1,5) (66)

CH-Bestimmung:

$C_7H_{12}O$ (112.17) Ber. C 74.95 H 10.78

Gef. C 75.18 H 10.75

$^1$H-NMR($CCl_4$): δ= 1.5 (d, J=6Hz, $CH_3$, OH), 1.8-2.2 (m, $CH_2$), 3.6-4.1 (m, OCH), 4.8-5.2 (m, $=CH_2$), 5.3-6.1 (m, 3H).

IR(Film): 3290(s), 1830(m), 1680(m), 1640(s) $cm^{-1}$.

7.11. 3-Hydroxy-1-phenyl-hexadien-(1,5) (62) [49]

CH-Bestimmung:

$C_{12}H_{14}O$(174.24) Ber. C 82.72 H 8.10
Gef. C 82.44 H 8.03

$^1$H-NMR($CCl_4$): δ = 2.1-2.5 (m, $CH_2$), 3.0 (s, OH), 4.0-4.5 (mc, OCH), 4.9-5.4 (m, 2H), 5.5-6.8 (m, 3H), 7.3 (s, Ø).

IR(Film): 3400(s), 3120(s), 3060(s), 1650(s), 1610(m), 1590(w), 1500(s) $cm^{-1}$.

7.12. 4-Hydroxy-2-methyl-penten-(1) (47) [50]

CH-Bestimmung:

$C_6H_{12}O$ (110.16) Ber. C 71.95 H 12.07
Gef. C 72.04 H 12.17

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 1.25 (d, J=7Hz, $CH_3$), 1.8 (s, $CH_3$), 2.0 (s, OH), 2.2 (d, J=7Hz, $CH_2$), 3.7-4.3 (m, OCH), 4.8-5.1 ($=CH_2$).

IR(Film): 3400(s), 3000(s), 1650(s), 1380(s) $cm^{-1}$.

7.13. 4-Hydroxy-2-methyl-hexen-(1) (48)

CH-Bestimmung:

$C_7H_{14}O$ (114.19) Ber. C 73.63 H 12.36

Gef. C 73.86 H 12.42

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.7-1.1 (m, 3H), 1.2-1.8 (m, 6H mit s für $CH_3$ bei 1.7), 2.0-2.2 (m, $CH_2$), 3.5-4.0 (m, OCH), 4.8-5.1 (m, $=CH_2$).

IR(Film): 3400(s), 3000(s), 2960(s), 1650(m) $cm^{-1}$.

7.14 4-Hydroxy-2-methyl-hepten-(1) (50)

CH-Bestimmung:

$C_8H_{16}O$ (128.22) Ber. C 74.94 H 12.58

Gef. C 75.03 H 12.57

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.6-1.9 (m, 11H), 2.0-2.2 (m, 2H), 3.5-4.1 (m, OCH), 4.8-5.1 (m, $=CH_2$).

IR(Film): 3400(s), 3000(s), 2980(s), 1650(m), 890(m) $cm^{-1}$.

7.15. 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-hexen-(1) (52) [51]

CH-Bestimmung:

$C_8H_{16}O$ (128.22) Ber. C 74.94 H 12.58

Gef. C 74.99 H 12.58

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 1.0 (d, J=7Hz, $2CH_3$), 1.5-2.3 (m, 7H), 3.4-3.8 (m, OCH), 4.8-5.1 (m, $=CH_2$).

IR(Film): 3440(s), 3000(s), 1650(m), 1060(m), 1000(m), 900(m) $cm^{-1}$.

7.16 4-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-hexen-(1) (57)

CH-Bestimmung:

$C_9H_{18}O$ (142.24): Ber. C 75.99 H 12.76
Gef. C 76.13 H 12.74

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.9 (s, $3CH_3$), 1.5-2.5 (m, 6H), 3.4 (mc, OCH), 4.8-5.1 (m, $=CH_2$).

IR(Film): 3560(s), 3000(s), 2900(m), 1650(m), 1070(s) $cm^{-1}$.

7.17 1-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-buten-(3) (59)

CH-Bestimmung:

$C_{11}H_{14}O$ (162.23) Ber. C 81.44 H 8.69
Gef. C 81.54 H 8.62

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 1.7 (d, J=2Hz, $CH_3$), 2.2-2.4 (m, OH, $CH_2$), 4.6-5.0 (m, OCH, $=CH_2$), 7.3 (s, Ø).

IR(Film): 3440(s), 3100(m), 3060(m), 3000(m), 1690(m), 1650(s), 1610(m), 750(m), 700(m) $cm^{-1}$.

7.18 Hexanol-(3) (29)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.6 - 1.9 (m, 13H), 3.3 - 3.8 (m, CH).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 44e, 52.

7.19 3-Acetoxy-hexan (30)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.6 - 1.8 (m, 12H), 2.1 (s, $CH_3$), 4.7 - 5.0 (m, OCH).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 53.

7.20 3-Acetoxy-valeriansäuremethylester (34)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.8 (t, J=7Hz, $CH_3$), 1.6 (m, $CH_2$), 2.0 (s, $CH_3$), 2.5 (d, J=7Hz, $CH_2$), 3.7 (s, $CH_3$), 5.1 (m, OCH).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 54.

7.21 3-Acetoxy-capronsäure-methylester (39)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.7 - 1.8 (m, 7H), 2.1 (s, $CH_3$), 2.6 (d, J= 7Hz, 2H), 3.8 (s, $CH_3$), 5.4 (m, OCH).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 54.

7.22 3-Hydroxy-2-methyl-hexan (41)

$^1$H-NMR($CCl_4$): $\delta$ = 0.7 - 1.8 (m, 8H), 0.9 (d, J = 6Hz, $2CH_3$), 1.4 (s, OH), 3.1 - 3.6 (m, 1H).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 44 f.

7.23 3-Hydroxy-2,2-dimethyl-hexan (43)

$^1$H-NMR($CCl_4$): δ = 0.7 - 1.9 (m, 7H), 0.9 (s, $3CH_3$), 1.5 (s, OH), 3.1 - 3.5 (m, OCH).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 44 g.

7.24 1-Hydroxy-1-phenyl-butan (45)

$^1$H-NMR($CS_2$): δ = 0.7 - 1.8 (m, 8H), 4.3 - 4.7 (t, J=6Hz, OCH), 7.2 (s, Ø).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 44 h.

7.25 4-Hydroxy-2-methyl-hexan (49)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ = 0.7 - 2.0 (m, 8H), 0.9 (d, J=7Hz, $2CH_3$), 2.2 (s, OH), 3.2 - 3.8 (m, 1H).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 55.

7.26 4-Hydroxy-2-methyl-heptan (51)

$^1$H-NMR-($CDCl_3$): δ = 0.5 - 2.1 (m, 10H), 0.9 (d, J=6Hz, $2CH_3$), 2.1 (s, OH), 3.3 - 3.9 (m, 1H).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 44 i.

7.27 3-Acetoxy-2-methyl-hexan (56)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): δ= 0.7 - 2.3 (m, 8H), 0.9 (d, J=6Hz, $2CH_3$), 2.0 (s, $CH_3$), 4.5 - 5.1 (m, OCH).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 44 j.

7.28 3-Hydroxy-2,2,5-trimethyl-hexan (58)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.7 - 2.1 (m, 9H), 0.9 (s, $3CH_3$), 2.2 (s, OH), 3.1 - 3.6 (m, OCH).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 56.

7.29 1-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-butan (60)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.8 - 1.8 (m, 3H), 1.0 (d, J=6Hz, $2CH_3$), 4.5 - 4.9 (m, 2H), 7.4 (s, Ø).

7.30 3-Hydroxy-1-phenyl-hexan (63)

$^1$H-NMR($CDCl_3$): $\delta$ = 0.7 - 2.0 (m, 10H), 2.5 - 2,9 (m, 2H), 3.3 - 3.8 (m, OCH), 7.2 (s, Ø).

Weitere physikalische Daten: siehe Lit. 44 k.

LITERATURVERZEICHNIS

1) a) J.D. Morrison, H.S. Mosher, Asymmetric Organic Reactions, 1.Auflage, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971 (Lit. bis einschließlich 1968).

b) E.L.Eliel, Tetrahedron 30, 1503 (1974).

c) J.W. Scott, D. Valentine, Jr., Science 184, 943 (1974).

d) D. Valentine, Jr., John W. Scott, Synthesis, 1978, 329-356.

2) a) H. Diekmann und W. Lüttke, Angew.Chem., 80, 395 (1968)

b) C.K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 521, Cornell Univ.Press 1969.

3) A. Fischli, Chimia 30, 4 (1976).

4) a) Lit. 1a, d

b) A.I. Meyers, G. Knaus, Tetrahedron Lett. 1974, 1333.

c) H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz und D. Enders, Angew.Chem. 90, 219 (1978).

d) C. Mioskowski, G. Solladié, J.Chem.Soc. Chem. Commun. 1977, 162.

e) I. Ojima, K. Yoshida, S. Inaba, Chem.Lett. 1977, 429.

f) D. Seebach et al., Helv.Chim.Acta 60, 301 (1977).

5) Th. Herold, Diplomarbeit, Fachbereich der Philipps-Universität Marburg, 1976.

6) B.M. Mikhailov, Organometal.Chem.Rev.A, 8 (1972), 1 - 65.

7) W. Oppolzer und V. Snieckus, Angew.Chem. 90, 509/10 (1978). (siehe hier zitierte Literatur)

8) a) J. Blais, J. Soulié und P. Cadiot, C.R.Acad.Sci., Ser.C. 271, 589 (1970).
b) J. Blais, A. L'Honore, J. Soulié und P. Cadiot, J.Organomet.Chem. 78, 323 (1974).

9) B.M. Mikhailov und Yu.N. Bubnov, Izu.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., 1964, 1774-6. CA 62, 11840.

10) Z. Taira und K. Osaki, Inorg.Nucl.Chem.Lett., 7, 509 (1971).

11) a) W.V. Dahlhoff und R. Köster, Liebigs Ann.Chem., 1975, 1625.
b) M. Pailer und W. Fenzl, Monatsh.Chem., 92, 1294 (1961).

12) A.I. Meyers, G. Knaus, K. Kamata und M.E. Ford, J.Amer.Chem.Soc. 98, 567 (1976).

13) E. Baer und H.O.L. Fischer, J.Chem.Biol. 128, 463 (1939).

14) a) W.G. Overend, F. Shafizadeh und M. Stacey, J.Chem.Soc. 1950, 671.

b) McOmie, Protective Groups in Organic Chemistry, S. 100.

15) F.Dallacker, M.Erkens und C. Knops, Chem.Ber. 111, 3183 (1978).

16) W.C. Evans, J.M. Ridgion und J.L.Simonsen, J.Chem.Soc. 1934, 137.

17) P.Wilder, Jr. und Wen-Cheng Hsieh, J.Org.Chem. 40, 717 (1975).

18) a) M. Erkens, F. Dallacker und C. Knops, Chem.Ber. 111, 3191 (1978).

b) I. Fleming und R.B. Woodward, J.Chem.Soc.C, 1968, 1289.

c) K.M.Baker und B.R.Davis, Tetrahedron 24, 1655 (1968).

d) P. Leriverend und J.M. Conia, Bull.Soc.Chim.Fr. 1970, 1060.

e) H. Takeshita, T. Muroi und S. Ito, Bull.Chem.Soc. Ipn., 42, 2068 (1969).

f) S. Thoren, Acta Chem.Scand. 24, 93 (1970).

19) G. Feušner, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1977.

20) G.B. Gill und B. Wallace, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1977, 380, 382.

21) J.W. Cornforth, R.H. Cornforth und K.K. Mathew, J.Chem.Soc. 1959, 112.

22) Y. Izumi, A. Tai, Stereodifferentiating Reactions, Academic Press, 1977, S. 66.

23) Ulla Schrott, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, 1978.

24) J.M. Lefour und A. Loupy, Tetrahedron 34, 2597 (1978).

25) a) M. Raban und K. Mislow, Topics in Stereochemistry, 2, 199-230.
b) Lit. 22

26) J.A. Dale, D.L. Dull und H.S. Mosher, J.Org.Chem. 34, 2543 (1969).

27) A. Horeau, Tetrahedron Lett., 1969, 3121.

28) A.F. Lel Holding und W.A. Ross, J.Chem.Soc., 1954, 145.

29) Beilstein, 1, E II S. 483.

30) H.B. Kagan, Stereochemistry, 4, 1977.

31) a) H.G. Kuivila, Advances in Organomet.Chem. 1, S. 70 (1964).

b) H.G. Kuivila, Synthesis 1970, 499.

32) E.J. Corey, M. Ohno, S.W. Chow und R.A. Scherrer, J.Amer.Chem.Soc. 81, 6305 (1959).

33) R.B. Boar, in Houben-Weyl, Bd IV/5a, Photochemie I, S. 717.

34) P. Cachia, N. Darby, C.R.Eck, T. Money, J.Chem.Soc. Perkin Trans 1, 1976, 359.

35) North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, Meth. of Elementoorg. Chem. I, S. 79

36) B.M. Mikhailov und V.F. Pozdnev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim., 1481 (1967).

37) J.H. Brewster, J.Amer.Chem.Soc. 73, 368 (1951).

38) J.M. Coxon, M.P. Hartshorn und A.J. Lewis, Aust.J.Chem., 24, 1017 (1971).

39) C.L. Stevens und B.T. Gillis, J.Amer.Chem.Soc. 79, 3449 (1957).

40) K.-J. Geueke, geplante Dissertation, Universität Marburg, 1979.

41) Houben-Weyl, 11/2, Seite 347.

42) B.M. Mikhailov und Yu.N. Bubnov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., (1964) 1874.

43) A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste und F. Plénat, Bull.Soc.Chim.Fr. 1978, II, 305.

44) Beilstein, a) 1, I 227, b) 1, 447, c) 6, 576, I 287, d) 1, II, 505, e) 1, 408, f) 1, 416, g) 1, II 454, h) 6, II 485, 486, i) 1, 421, j) 2, 134, k) 6, II 510.

45) H.R. Henze, B.B. Allen und W.B. Leslie, J.Org.Chem. 7, 326 (1942).

46) L. Miginiac-Groizeleau, Annales de Chimie, 6, 1113(1961).

47) J.A. Katzenellenbogen und R.S. Lenox, J.Org.Chem. 38, 326 (1973).

48) Ph. Miginiac und G. Zamlouty, Bull.Soc.Chim. Fr. 1975, 1740.

49) G.S. Ter-Sarkisyan, N.A. Nicolaeva und B.M. Mikhailov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 876.

50) D. Seyferth und M.A. Weiner, J.Org.Chem. 26, 4799 (1961).

51) B. Ragonnet, M. Santelli und M. Bertrand, Bull.Soc.Chim.Fr. 1973, 3119.

52) H.C. Brown, N.R. Ayyangar und G. Zweifel, J.Amer.Chem.Soc. 86, 397 (1964).

53) J. Kenyon, J.Chem.Soc. 105, 2241 (1914).

54) K. Serck-Hansen, Arkiv Kemi 10, 135 (1956); CA. 6516 b (1957).

55) N.I. Shuikin und I.F. Bel'skic, Zhur.Obshchei Khim. 27, 402-6 (1957); CA. 51, 15490 b.

56) W.M. Foley, F.J. Welch, E.M. LA Combe und H.S. Mosher, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2779 (1959).

## Lebenslauf

1948 Geboren in Hochstadt/Ofr.

1954 - 62 Besuch der Volksschule in Hochstadt und von

1962 - 66 Besuch der Staatlichen Realschule in Burgkunstadt/Ofr.

1966 - 69 Chemielaboranten-Lehre bei Hoechst in Hoechst

1969 - 72 Chemieingenieur-Studium an der Fachhochschule in Nürnberg

1972 Beginn des Chemiestudiums in Marburg. Nach bestandender Diplom-Chemiker-Hauptprüfung fertigte ich unter Anleitung von Prof.Dr. R.W. Hoffmann von

1975 - 76 meine Diplomarbeit an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Dissertation in der Zeit von Oktober 1976 - Januar 1979.